

PHOTOELEKTRONEN- UND BREMSSTRAHLUNGSISOCROMAT- SPEKTROSKOPIE AN INTER- METALLISCHEN SYSTEMEN SCHWERER SELTENER ERDEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Clemens Laubschat
aus Berlin

Berlin 1984

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

PHOTOELEKTRONEN- UND BREMSSTRAHLUNGSISOCHROMAT-
SPEKTROSKOPIE AN INTERMETALLISCHEN SYSTEMEN
SCHWERER SELTENER ERDEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Clemens Laubschat
aus Berlin

Berlin 1984

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Kaindl
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Forstmann

Tag der Promotion: 22.3.84

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung	5
1. THEORETISCHE EINFÜHRUNG	8
1.1 Wertigkeit der Seltenerdmetalle	8
1.2 Intermetallische Verbindungen	12
1.3 Photoemission an 4f-Systemen	14
1.4 Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie	20
1.5 Oberflächenrumpfniveaushiftungen	23
1.6 Endzustandsmultipletts	27
1.7 Spektralform	30
2. EXPERIMENTELLER AUFBAU	35
2.1 Photoemissionsmessungen	35
2.2 Aufbau des BIS-Spektrometers	38
2.2.1 Elektronenkanone	39
2.2.2 Monochromator	43
2.2.3 Photonendetektor	47
2.2.4 Auflösung und Betriebsbedingungen	48
3. YTTERBIUM-METALL	50
3.1 Oberflächenmikrostruktur aufgedampfter Ytterbium-Filme	50
3.2 Zusammenfassung	62
4. DIALUMINIDE SCHWERER SELTENER ERDEN	64
4.1 Photoemissionsspektren	64
4.2 Chemische Verschiebung	71
4.3 Stabilitätsdiagramm	75
4.4 Intensität der Oberflächenkomponenten	82
4.5 Zusammenfassung	86

	<u>Seite</u>
5. ENDZUSTANDSEFFEKTE	86
5.1 Endzustandseffekte bei Rumpfniveauspektro- skopie an Eu-Systemen	86
5.2 Endzustandseffekte bei Valenzbandspektro- skopie	97
5.3 Zusammenfassung	102
6. EUROPIUMVERBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALLEN	103
6.1 Wertigkeit des Europiums	103
6.2 Rumpfniveauspektren	104
6.3 Valenzbandspektren	108
6.4 Zusammenfassung	117
7. SE-PALLADIUMVERBINDUNGEN	119
7.1 Europium-Palladiumverbindungen	119
7.2 Ytterbium-Palladiumverbindungen	121
7.3 Unbesetzte Zustandsdichte in SEPd_3 -Ver- bindungen	126
7.4 Bindungsverhältnisse in YbPd	131
7.5 Zusammenfassung	134
8. THULIUMMONOCHALKOGENIDE	136
8.1 Photoemissionsmessungen und numerische Analyse	136
8.2 TmSe	138
8.3 TmTe	144
8.4 TmS	147
8.5 Mittlere freie Weglänge	151
8.6 Zusammenfassung	153
9. ZUSAMMENFASSUNG	155
Literaturübersicht	158
Dank	165

EINLEITUNG

Die Untersuchung von Festkörperoberflächen hat in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden, da hier durch den Verlust der Symmetrie und der damit verbundenen Änderung der Koordination eine Reihe interessanter Phänomene auftreten wie Oberflächenrekonstruktionen, Gitterrelaxationen, Segregationen, Valenzübergänge und allgemeine Änderungen elektronischer Bindungsenergien und Zustandsdichten.

Einen geeigneten experimentellen Zugang zu dieser Problematik bilden die hochauflösende Photoelektronen- (PES) und Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie (BIS), die infolge der niedrigen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper einen direkten Einblick in die elektronische Struktur der Oberfläche erlauben. Besonders geeignete Kandidaten für solche Untersuchungen bilden Systeme schwerer seltener Erden, da hier die Existenz hochlokalisierter 4f-Niveaus nahe der Fermikante zu extrem scharfen Strukturen im PES- und BIS-Spektrum führen und sich damit Oberflächeneffekte mit hoher Auflösung beobachten lassen. Darüber hinaus kann die hohe Lokalisierung der 4f-Niveaus zu definierten, ganzzahligen Valenzänderungen führen, wobei die damit verbundenen dramatischen Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften die Untersuchung von Seltenerdssystemen zu einem interessanten und faszinierenden Arbeitsgebiet machen.

In Kapitel 1 dieser Arbeit wird auf der Grundlage der thermodynamischen Modelle von Johansson und Miedema eine kurze theoretische Einführung in die Thematik gegeben. Anschließend wird in Kapitel 2 kurz auf den experimentellen Meßprozeß eingegangen.

Für die BIS-Messungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein vorhandenes VG-ESCA-III-Photoelektronenspektrometer



in ein BIS-Spektrometer umgebaut. Die dazu erforderliche Entwicklung einer hochauflösenden Elektronenkanone, eines Kristallmonochromators für weiche Röntgenstrahlung und eines Photonendetektors wird kurz beschrieben. Im Anschluß daran erfolgt in den Kapiteln 3 bis 8 die Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse.

Zuerst wird in Kapitel 3 über eine temperaturabhängige Studie aufgedampfter Yb-Filme mit niederenergetischer Photoemission (UPS, HeII-Anregung, $h\nu = 40$ eV) berichtet, die zeigt, daß die Photoemission infolge der Koordinationsabhängigkeit sog. Oberflächenrumpfniveaushiftungen eine ideale Methode zur Untersuchung der Mikrostruktur von Oberflächen darstellt.

Kapitel 4 behandelt eine systematische Untersuchung der Seltenerdialuminide mit PES (Synchrotronstrahlung, $h\nu = 30 - 110$ eV) und BIS, wobei vorgeführt wird, daß man auf der Grundlage von nur zwei Meßpunkten zu sowohl qualitativ wie auch quantitativ richtigen Voraussagen von Valenzübergängen in der ganzen Verbindungsklasse kommt.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Auftreten von Endzustandseffekten bei Rumpfniveauspektroskopie (XPS, $h\nu = 1486.6$ eV) an Europiumsystemen, bei denen durch das Potential des Photolochs Änderungen in der 4f-Besetzungszahl induziert werden. Dabei ergeben sich nicht nur Hinweise auf 4f-Abschirmungseffekte, sondern als Umkehrung kann auch eine Streuung von 4f-Elektronen in das Valenzband beobachtet werden. Im Zusammenhang damit wird anschließend das Fehlen entsprechender Endzustandseffekte bei Valenzbandspektroskopie diskutiert.

In den Kapiteln 6 und 7 werden PES- (XPS und Synchrotronstrahlung) und BIS-Messungen an Verbindungen der Seltenen Erden Europium und Ytterbium mit Übergangsmetallen präsentiert. Man wird dabei auf das Phänomen unvollständiger Va-

lenzübergänge geführt und beobachtet den Zusammenbruch des Miedema-Schemas bei Palladiumverbindungen.

Mit einer Photoemissionsstudie (Synchrotronstrahlung) an Tm-Monochalkogeniden wird in Kapitel 8 das Verhalten von Oberflächeneffekten beim Übergang vom Metall zum Halbleiter untersucht. Dabei können experimentelle Werte für die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ermittelt und nebenher die mittlere Valenz im homogen gemischtvalenten System TmSe bestimmt werden.

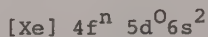
Kapitel 9 gibt zum Abschluß eine knappe Zusammenfassung aller Ergebnisse.

1. THEORETISCHE EINFÜHRUNG

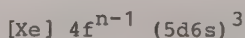
1.1 Wertigkeit der Seltenerdmetalle

Seltene Erden, oder genauer Seltenerdmetalle ist die Sammelbezeichnung für die Elemente der III. Nebengruppe des Periodischen Systems mit Ordnungszahlen unter 72, die ihre Bezeichnung "Erden" der chemischen Verwandtschaft ihrer Oxide mit Aluminiumoxid (Ton-"erde") verdanken.

Als Seltene Erden (SE) im engeren Sinn versteht man die Elemente der Ordnungszahlen 58 - 71, die auf das Lanthan folgen, daher auch als Lanthanide bezeichnet werden und sich durch sukzessive Auffüllung der 4f-Schale auszeichnen. Ihre atomare Konfiguration ergibt sich zu



Ausnahmen bilden nur die Elemente Gd und Lu, die wie Lanthan über ein weiteres 5d-Elektron verfügen. Räumlich sind die 4f-Orbitale in der Nähe des Atomkerns angeordnet. Die niedrige Bindungsenergie ergibt sich dabei aus dem abstoßenden Zentrifugalpotential, dem die 4f-Elektronen infolge ihres hohen Drehimpulses unterliegen. Diese räumliche Lokalisierung tief im Innern der Atomhülle und die effektive elektronische Abschirmung durch die weiter außen liegenden abgeschlossenen 5s- und 5p-Schalen führen dazu, daß die 4f-Zustände nicht an der chemischen Bindung teilnehmen und auch im Festkörper keine Bänder ausbilden. Anders als man aufgrund ihrer atomaren Konfiguration erwarten sollte, sind die SE in den meisten ihrer Verbindungen dreiwertig und liegen auch als reine Metalle in einer dreiwertigen Konfiguration



vor. Ausnahmen bilden nur Europium und Ytterbium, die ihre atomare ("zweiwertige") Konfiguration als reine Metalle bei-

behalten.

Das zunächst erstaunliche Phänomen der Valenzänderung beim Übergang vom freien Atom zum Metall beruht auf einem Gewinn an Kohäsionsenergie, der sich in der dreiwertigen Phase gegenüber der zweiwertigen Konfiguration ergibt und der die erforderliche Anregungsenergie $E(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$ eines 4f-Elektrons in den unbesetzten 5d-Zustand zu kompensieren vermag /Joh79B/. Bezeichnen E_{COH}^{2+} und E_{COH}^{3+} die Kohäsionsenergien eines ideal zwei- bzw. dreiwertigen Metalls, so ist

$$1.1) \quad E_{\text{COH}}^{\text{III}} := E_{\text{COH}}^{3+} - E(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$$

die real meßbare Kohäsionsenergie dreiwertiger SE und die Größe

$$\begin{aligned} 1.2) \quad \Delta E_{\text{II,III}} &:= E_{\text{COH}}^{\text{II}} - E_{\text{COH}}^{\text{III}} \\ &= E_{\text{COH}}^{2+} - E_{\text{COH}}^{3+} + E(f^n \rightarrow f^{n-1}d) \end{aligned}$$

ist die Energiedifferenz zwischen der zwei- und dreiwertigen Konfiguration im reinen Metall, die wir der Kürze halber als Stabilität der zweiwertigen Konfiguration bezeichnen wollen. Ist die Stabilität positiv, so verbleibt das SE-Ion in der zweiwertigen Konfiguration, wird sie negativ, so erfolgt ein Valenzübergang zur dreiwertigen Konfiguration.

$E_{\text{COH}}^{\text{III}}$ ist eine unmittelbar zugängliche Meßgröße, $E_{\text{COH}}^{\text{II}}$ läßt sich mittels einer Interpolation zwischen den Kohäsionsenergien der zweiwertigen Metalle Barium, Europium und Ytterbium für alle SE abschätzen /JRo75/. Abb. 1.1 zeigt das auf der Grundlage dieser Meßwerte konstruierte Stabilitätsdiagramm /Joh79A/, wobei die Stabilitäten für die beiden zweiwertigen Metalle aus den Bildungswärmen dreiwertiger Verbindungen bestimmt werden mußten.

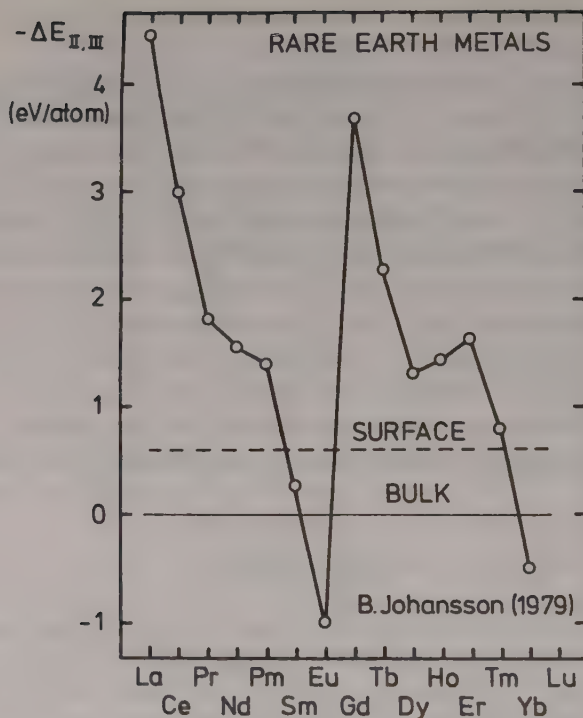


Abb. 1.1 Stabilitätsdiagramm der zweiwertigen Konfiguration in reinen SE-Metallen (nach /Joh79A/)

Beim Übergang vom Bulk zur Oberfläche des Metalls reduziert sich die Anzahl nächster Nachbarn, und als Folge davon verringern sich die Kohäsionsenergien. Formal läßt sich das dadurch beschreiben, daß eine Oberflächenenergie U aufgebracht werden muß, um ein Ion aus dem Bulk an die Oberfläche zu bringen. In einem einfachen broken-bond-Modell /Ska56/ ergibt sich U zu

$$U = (1 - N_O/N_B) E_{COH}$$

wobei N_B und N_O die Koordinationszahlen in Bulk und Oberfläche darstellen. Für dichtgepackte Oberflächen von fcc, hcp und bcc-Strukturen ergibt sich damit

$$U = 0.25 E_{COH}$$

Auf der Grundlage experimentell bestimmter Oberflächenspannungen flüssiger Metalle ergibt sich für fast alle reinen Metalle /Al172/ ein Mittelwert von

$$U \approx (0.20 \pm 0.03) E_{COH}$$

so daß man davon ausgehen kann, daß sich an der Oberfläche eines metallischen Festkörpers die Kohäsionsenergie im Mittel auf 80 % ihres Wertes im Bulk reduziert. Damit wird Gleichung 1.2) für die Oberfläche zu

$$1.3) \Delta E_{II,III}^{Obfl.} = 0.8(E_{COH}^{2+} - E_{COH}^{3+}) + E(f^n + f^{n-1}d)$$

und mit $E_{COH}^{2+} \approx 43$ kcal/mol und $E_{COH}^{3+} \approx 103$ kcal/mol verschiebt sich in Abb. 1.1 die Nulllinie des Stabilitätsdiagramms für die Oberfläche um $0.2 \cdot 60 = 12$ kcal/mol = 0.6 eV/Atom nach oben /Joh79A/. An der Oberfläche erhöht sich daher allgemein die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration und erreicht dabei im Fall von Samarium sogar einen positiven Wert, was bedeutet, daß dreiwertiges Samariummetall an der Oberfläche einem Valenzübergang zur zweiwertigen Konfiguration unterliegt. Dieser Oberflächenvalenzübergang in Sm konnte mit detaillierten broken-bond-Rechnungen, die die aufgrund der geänderten Ionenradien erforderlichen Oberflächenrekonstruktionen berücksichtigen, theoretisch weiter gestützt /RJo82/ und experimentell mit Hilfe der röntgeninduzierten Photoemission (XPS) nachgewiesen werden /WCr78/.

1.2 Intermetallische Verbindungen

Geht man in der Betrachtung von den reinen Metallen zu Verbindungen über, so wird die theoretische Behandlung durch das Auftreten von kovalenten oder ionischen Komponenten in der chemischen Verbindung stark erschwert. Relativ einfach ist die Situation in intermetallischen Verbindungen, bei denen die Bindungsverhältnisse im wesentlichen auf metallische Bindungen beschränkt bleiben und die effektive Kohäsionsenergie $E_{\text{COH}}^{\text{Verb}}$ in der Verbindung als Summe der Kohäsionsenergie $E_{\text{COH}}^{\text{Met}}$ im reinen Metall und einer Bildungswärme ΔH angesetzt werden kann /Mie76B/.

$$1.4) \quad \Delta E_{\text{COH}}^{\text{Verb}} = E_{\text{COH}}^{\text{Met}} - \Delta H$$

Man beachte dabei das negative Vorzeichen, das sich aus der Konvention ergibt, freiwerdende Bildungswärmen bei exothermen Reaktionen als negativ zu betrachten. Einen quantitativen Zugang zu diesen Bildungswärmen bietet das semiempirische Miedema-Schema (/MBB75/, /Mie76A/), das den Legierungsprozeß dadurch beschreibt, daß die an der Reaktion beteiligten reinen Metalle in einzelne Wigner-Seitz-Zellen zerlegt und diese Zellen im stöchiometrischen Verhältnis miteinander gemischt werden. Daraus ergeben sich grundsätzlich zwei Beiträge zur Bildungsenthalpie: Ein positiver Beitrag ergibt sich aus den notwendigen Änderungen der elektronischen Zustandsdichte im Innern der Zellen, die für das Angleichen der Elektronendichten n längs der Kontaktflächen benachbarter Zellen erforderlich sind. Ein zweiter, negativer Beitrag beruht auf dem Ladungstransfer zwischen den Zellen und hängt von der Größe des Kontaktpotentials $\Delta\phi$ ab. Beide Terme hängen darüber hinaus von der Konzentration c und den Molvolumina $V_{A,B}$ der Konstituenten ab, so daß die Bildungswärme insgesamt angesetzt wird zu

$$1.5) \quad \Delta H = f(c, V_A, V_B) \cdot P \cdot (-(\Delta\phi)^2 + Q/P \cdot (\Delta n^{1/3})^2)$$

wobei P und Q/P empirisch bestimmte Konstanten darstellen. Die analytische Form der Funktion f und eine tabellarische Zusammenstellung der Werte von V, ϕ und n für die meisten Metalle findet man in den Arbeiten von Miedema et al. (/MBB75/, /Mie76A/). Das Modell liefert sehr befriedigende Ergebnisse bei allen binären Systemen, bei denen wenigstens ein Konstituent ein Übergangsmetall ist. Bei Hauptgruppenelementen ergeben sich Schwierigkeiten, die auf dem zunehmend kovalenten Charakter der Bindung beruhen und für eine befriedigende Beschreibung gemessener Bildungswärmen die Einführung eines zusätzlichen konstanten Gliedes R/P innerhalb der Klammer notwendig machen, dessen Betrag von der jeweils betrachteten Elementengruppe abhängt. Für die SE liegen keine tabellierten Werte von V, ϕ und n vor. Mit Hilfe der Ionenradien muß man daher bei zweiwertigen SE zwischen entsprechenden Werten von Ca, Sr und Ba, bei dreiwertigen SE zwischen Y und La interpolieren.

Setzt man Gleichung 1.4) in Gleichung 1.2) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned}
 1.6) \quad \Delta E_{II,III}^{\text{Verb}} &= (E_{\text{COH}}^{2+} - \Delta H^{2+}) - (E_{\text{COH}}^{3+} - \Delta H^{3+}) + E(f^n \rightarrow f^{n-1}d) \\
 &= \Delta E_{II,III}^{\text{Met}} + (\Delta H^{3+} - \Delta H^{2+})
 \end{aligned}$$

Da ΔH^{3+} im allgemeinen betragsmäßig größer ist als ΔH^{2+} , ist der Wert der Klammer für die meisten Verbindungen und Legierungen negativ, die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration nimmt daher in intermetallischen Verbindungen generell ab. Für zahlreiche Europium- /Mie76B/ und Ytterbium-Verbindungen /BOM79/ liegen mit dem Miedema-Schema berechnete Werte von $(\Delta H^{3+} - \Delta H^{2+})$ tabelliert vor, mit denen sich detaillierte Aussagen über Valenzübergänge in den betreffenden Systemen machen lassen, die mit der experimentellen Erfahrung in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen.

Von besonderem Interesse ist im Bereich verschwindender zweiwertiger Stabilität das Auftreten sogenannter gemischter Valenzen /LRP81/ in Verbindungen der Elemente Cer, Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium. Bezeichnen $|n\rangle$ und $|n+1\rangle$ die Zustände des Systems in den zwei- und drei- bzw. (bei Cer) drei- und vierwertigen Konfigurationen, so ergibt sich der Zustand $|mV\rangle$ der homogen gemischten Valenz aus der quantenmechanischen Überlagerung dieser beiden Zustände

$$|mV\rangle = a \cdot |n\rangle + b \cdot |n+1\rangle$$

In einem anschaulichen, physikalisch allerdings nicht ganz korrekten Bild läßt sich dieser Mischzustand als Fluktuation zwischen zwei verschiedenen 4f-Konfigurationen verstehen (sog. Valenzfluktuation) mit Relaxationszeiten von $10^{-11} - 10^{-13}$ sek. Relativ langsame Meßmethoden wie Suszeptibilitäts- oder Mößbauermessungen registrieren dabei eine gemittelte, d.h. ungerade Wertigkeit, während die wesentlich schnelleren elektronenspektroskopischen Methoden mit einer internen Zeitskala von $10^{-16} - 10^{-18}$ sek das parallele Auftreten von zwei unterschiedlichen Konfigurationen im Spektrum beobachten, aus deren relativem Intensitätsverhältnis sich die mittlere Valenz ergibt.

1.3 Photoemission an 4f-Systemen

Unter Photoemission versteht man Absorption elektromagnetischer Strahlung durch ein elektronisches System unter gleichzeitiger Emission eines Elektrons. Die Energiebilanz dieses Vorgangs lautet folglich

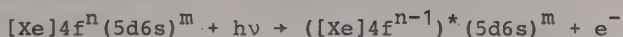
$$1.7) \quad E_G + h\nu = E_A + E_{KIN}$$

wobei E_G und E_A die Energien des elektronischen Systems im Anfangs- und Endzustand, $h\nu$ die Energie des Photons und E_{KIN} die kinetische Energie des emittierten Elektrons bezeichnen. Korreliert man den Ausdruck $(E_A - E_G)$ mit der Bindungsenergie E_B des Elektrons im Kristall, gemessen relativ zur Fermikante des Systems, so erhält man aus Gleichung 1.7) unter Einführung der Austrittsarbeit ϕ

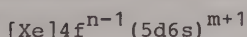
$$1.8) \quad E_{KIN} = h\nu - E_B - \phi$$

Die Energieverteilung der emittierten Elektronen ist also ein direktes Maß für die Bindungsenergie im Festkörper.

Betrachtet man den Photoeffekt an den 4f-Niveaus der SE, so erhält man die Reaktionsgleichung



wobei der Stern darauf hinweist, daß es sich bei dem erreichten hypothetischen Zwischenzustand um ein angeregtes Ion handelt, das im eigentlichen Endzustand noch von dem elektronischen System abgeschirmt werden muß. Geht man von dem allgemein üblichen Modell vollständiger Abschirmung durch die umgebenden Leitungselektronen aus /HWW78/, so erhält man als Endzustand



Betrachtet man zunächst nur den Fall $m = 2$ und ignoriert die Endzustandsmultiplettaufspaltung der 4f-Niveaus, so hat man via Photoeffekt aus einem zweiwertigen ein dreiwertiges Ion gemacht. Die gemessene Bindungsenergie sollte folglich mit der Stabilisierungsenergie der zweiwertigen gegenüber der dreiwertigen Konfiguration $\Delta E_{II,III}$ korreliert sein /Joh79B/. Man muß jedoch berücksichtigen, daß nicht das ge-

samte Metall einem Valenzübergang unterliegt, sondern daß nur ein einziges Ion, eingebettet in eine Matrix zweiwertiger Ionen, lokal seine Wertigkeit ändert. Die gemessene Bindungsenergie E_B des Hund'schen $4f^{n-1}$ -Grundzustands ergibt sich daher zu

$$1.9) \quad E_B = \Delta E_{II,III} + E_{imp}^{3+} + E_s$$

wobei E_{imp}^{3+} die Lösungswärme ("Impurity-Term") eines dreiwertigen Ions in der Matrix der zweiwertigen Ionen und E_s die zur Abschirmung des angeregten Zwischenzustandes erforderliche Anregungsenergie ist.

Werte für die Lösungswärme E_{imp}^{3+} erhält man im Fall der reinen Metalle aus dem Miedema-Schema /Mie76A/, indem man die Bildungswärme einer Legierung im Grenzwert unendlich kleiner Konzentrationen betrachtet. Man erhält dabei Werte von + 0.5 eV, wobei das positive Vorzeichen mit der Beobachtung in Einklang steht, daß zwei- und dreiwertige Seltenerdmetalle weder Legierungen noch Verbindungen miteinander eingehen. Auf Verbindungen ist das Miedema-Schema zur Bestimmung der Lösungswärmen nicht mehr anwendbar, so daß man aufgrund mangelnder anderer theoretischer Modelle auf experimentelle Werte zurückgreifen muß. Der Hauptteil der Lösungswärme wird durch die von der Volumenänderung des Ions induzierten Gitterdeformation verursacht. Bei intermetallischen Verbindungen geht ein lokaler Anteil dieser Deformationsenergie, nämlich die Wechselwirkung mit den benachbarten Ionen des Verbindungspartners, bereits in die zur Berechnung von $\Delta E_{II,III}^{Verb}$ benötigten Bildungswärmen ein, so daß E_{imp}^{3+} nur noch die Lösungswärme eines Moleküls der dreiwertigen Verbindung in einem Festkörper der entsprechenden zweiwertigen Verbindung beschreibt.

Die Volumenunterschiede dieser Moleküle und damit die induzierten Gitterverzerrungen des Kristalls sind längst nicht

so groß wie die der reinen SE-Ionen, so daß man allgemein kleinere Werte für E_{imp}^{3+} erwartet als in den reinen Metallen. Tatsächlich zeigt die Erfahrung, daß sich gleichartige Verbindungen Seltener Erden, in denen die verschiedenen SE unterschiedliche Wertigkeiten haben, untereinander z.T. mischen lassen, was auf negative oder zumindestens sehr kleine positive Werte für die Lösungswärmen hinweist. Aus gemessenen Photoemissionsbindungsenergien an homogen gemischvalenten Systemen, in denen $\Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Ver}}$ definitionsgemäß gleich Null ist, ergibt sich für die meisten untersuchten Verbindungen

$$E_{\text{imp}}^{3+} + E_s \approx 0.2 \text{ eV}$$

Die Größe E_s , mit der sowohl die zur Abschirmung benötigte Anregungsenergie sowie die Auswirkung einer eventuell unvollständigen Abschirmung berücksichtigt wird, läßt sich theoretisch nur schwer quantitativ erfassen und wird daher i.a. als klein gegenüber den anderen Termen vernachlässigt /JMa80/. Ein Vergleich der Größen $\Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Met}} + E_{\text{imp}}^{3+}$ mit experimentellen Photoemissionsbindungsenergien in Europium- und Ytterbium-Metall ergibt $E_s \approx 0.1 \text{ eV}$.

Für dreiwertige SE erhält man in Analogie zu Gleichung 1.9)

$$1.10) \quad E_B = \Delta E_{\text{III,IV}} + E_{\text{imp}}^{4+} + E_s$$

wobei $\Delta E_{\text{III,IV}}$ jetzt formal für die Differenz der Kohäsionsenergien in der drei- bzw. vierwertigen Konfiguration steht,

$$\Delta E_{\text{III,IV}} := E_{\text{COH}}^{\text{III}} - E_{\text{COH}}^{\text{IV}}$$

Das Problem bei der Berechnung dieser Größe besteht darin, daß vierwertige Konfigurationen bei SE i.a. nicht auftreten

(Ausnahmen bilden einige Verbindungen von Cer, Praseodym und Terbium) und damit nicht auf experimentelle Werte für $E_{\text{COH}}^{\text{IV}}$ zurückgegriffen werden kann. Um $\Delta E_{\text{III,IV}}$ trotzdem im Rahmen seines thermodynamischen Modells abschätzen zu können, geht Johansson /Joh79B/ von der Tatsache aus, daß ein dreiwertiges Ion eines SE-Elements mit Ordnungszahl $Z + 1$ i.a. die gleiche 4f-Konfiguration besitzt wie ein zweiwertiges Ion des SE-Elements mit Ordnungszahl Z . Daher sollte näherungsweise gelten

$$1.11) \quad \Delta E_{\text{III,IV}}(Z + 1) \approx \Delta E_{\text{II,III}}(Z) + \text{Konst}$$

wobei die Konstante den Einfluß des erhöhten Ionisierungsgrads und der vergrößerten Kernladung berücksichtigt und sich aus thermodynamischen Daten für alle SE zu $148 \pm 5 \text{ kcal/mol} = 6.4 \pm 0.2 \text{ eV/Atom}$ ergibt. Die so erhaltenen Werte für $\Delta E_{\text{III,IV}}$ und damit E_{B} sind in guter Übereinstimmung mit gemessenen Photoemissionsbindungsenergien reiner SE-Metalle (Abb. 1.2). Ähnliche Resultate erhalten Herbst et al. aus theoretischen Rechnungen auf der Grundlage eines renormalized-atom-scheme unter Verwendung relativistischer Hartree-Fock-Rechnungen und experimentell bestimmter 4f-Anregungsspektren. Es ergeben sich dabei i.a. jedoch größere Abweichungen zu den Photoemissionsdaten als bei Verwendung des thermodynamischen Modells.

Ein im Zusammenhang mit Verbindungen besonders in der chemischen Literatur verwendeter Begriff ist die chemische Verschiebung ΔS , die für ein jeweils festes Rumpfniveau definiert ist als Differenz der Bindungsenergien im reinen Metall und in der Verbindung. Für ein zweiwertiges SE-Ion ergibt sich daraus unter Verwendung der Gleichungen 1.6) und 1.9)

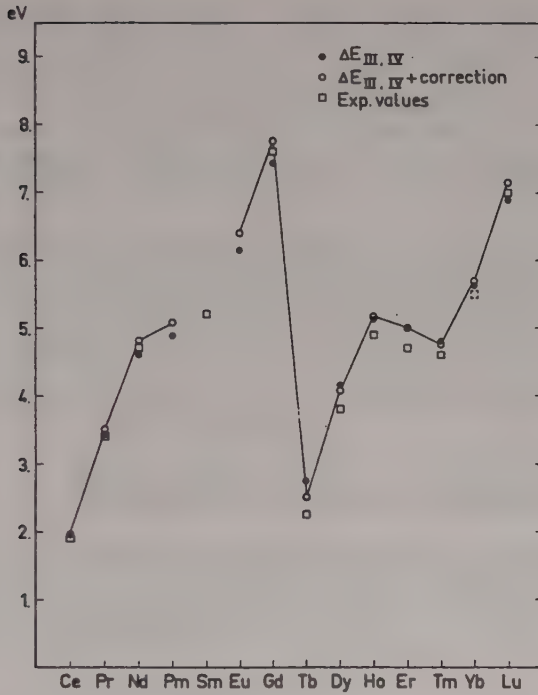


Abb. 1.2 Vergleich der Stabilität der dreiwertigen Konfiguration in reinen SE-Metallen mit gemessenen XPS-Bindungsenergien (aus /Joh79B/) Die offenen Kreise entsprechen Korrekturen der theoretischen Werte in zweiter Ordnung.

1.12a)

$$\Delta S^{2+} := E_B^{\text{Met}} - E_B^{\text{Verb}} = \Delta H^{2+} - \Delta H^{3+} + (E_{\text{imp}}^{3+})^{\text{Met}} - (E_{\text{imp}}^{3+})^{\text{Verb}}$$

und analog für ein dreiwertiges Ion

$$1.12b) \quad \Delta S^{3+} = \Delta H^{3+} - \Delta H^{4+} + (E_{\text{imp}}^{4+})^{\text{Met}} - (E_{\text{imp}}^{4+})^{\text{Verb}}$$

wobei jeweils die E_s -Terme vernachlässigt wurden. Damit ergibt sich bei geeigneter Abschätzung der Impurity-Terme mit Hilfe des Miedema-Schemas die Möglichkeit, auf der Grundlage der für die reinen Metalle gemessenen Bindungsenergien entsprechende Werte für die Verbindung vorauszusagen.

1.4 Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie

Die Umkehrung des Photoemissionsprozesses findet man in der Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie, wo unter gleichzeitiger Absorption eines Elektrons elektromagnetische Bremsstrahlung emittiert wird.

Die Energiebilanz dieses Vorgangs lautet in Analogie zu Gleichung 1.7)

$$1.13) \quad E_G + E_{\text{KIN}} = E_A + h\nu$$

Korreliert man diese Größen mit der energetischen Position E_U des absorbierten Elektrons oberhalb der Fermikante, so erhält man analog zu 1.8)

$$1.14a) \quad h\nu = E_{\text{KIN}} + \phi - E_U$$

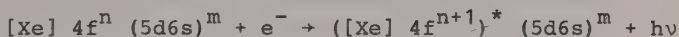
oder, wenn man davon ausgeht, daß als Elektronenquelle eine in das Spektrometer integrierte Glühkathode verwendet wird /LBa79/:

$$1.14b) \quad h\nu = V_B + \phi_{\text{Kath}} + kT - E_U$$

wobei V_B die zwischen Kathode und Probe liegende äußere Beschleunigungsspannung, ϕ_{Kath} die Austrittsarbeit der Glühkathode und T deren Temperatur bedeuten.

Damit ist bei festgehaltener Beschleunigungsspannung V_B das Frequenzspektrum der emittierten Bremsstrahlung ein direktes Maß für die Zustandsdichte oberhalb der Fermikante. Die gleiche Information erhält man bei fester Frequenz aus der Intensitätsvariation der emittierten Bremsstrahlung in Abhängigkeit von der anliegenden Beschleunigungsspannung.

Für die Absorption eines Elektrons in einen unbesetzten $4f$ -Zustand gilt die Reaktionsgleichung



wobei der Stern wieder einen angeregten Zwischenzustand beschreibt, der nach vollständiger Abschirmung durch Leitungselektronen in den Endzustand



übergeht. Betrachtet man nun zunächst den Fall $m = 3$, dann wird durch Absorption eines Elektrons ein dreiwertiges Ion zweiwertig, und analog zur Photoemission 1.9) erhält man

$$1.15) \quad E_U = - \Delta E_{\text{II,III}} + E_{\text{imp}}^{2+} + E_s$$

wobei E_{imp}^{2+} jetzt die Lösungswärme eines zweiwertigen Ions in der Matrix des dreiwertigen Ions darstellt. Numerische Werte für die reinen Metalle ergeben sich dabei wieder aus dem Miedema-Schema, wobei sich für E_{imp}^{2+} ebenfalls ein Wert von der Größenordnung $+ 0.5 \text{ eV}$ ergibt. Für Verbindungen

gelten die gleichen Argumente, wie sie bereits im Zusammenhang mit der Photoemission dargelegt wurden.

Abb. 1.3 zeigt für die reinen SE-Metalle einen Vergleich der Stabilisierungsenergien $\Delta E_{II,III}$ mit gemessenen 4f-Positionen in XPS- und BIS-Spektren /LBC81/. Durch den Einfluß der Impurity-Terme sind die Meßwerte dabei symmetrisch zur Nulllinie zu höheren Werten von $|\Delta E_{II,III}|$ verschoben.

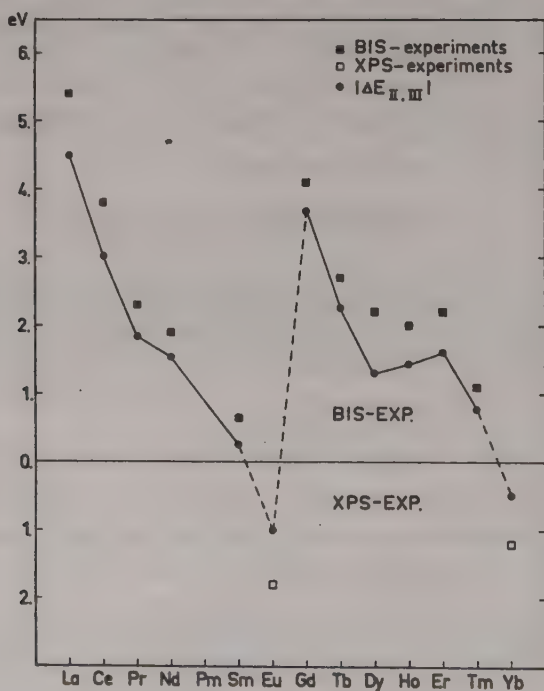


Abb. 1.3 Vergleich der Stabilität der zweiwertigen Konfiguration in reinen SE-Metallen mit gemessenen 4f-Positionen relativ zur Fermikante (aus /Joh79B/)

Für BIS an zweiwertigen Systemen ergibt sich formal

$$1.17) \quad E_U = -\Delta E_{I,II} + E_{imp}^{1+} + E_s$$

mit

$$\begin{aligned} 1.18) \quad \Delta E_{I,II} &:= E_{COH}^{I+} - E_{COH}^{II+} \\ &= E_{COH}^{1+} - E_{COH}^{2+} + E(f^{n+1}s + f^{n+2}s^2) \end{aligned}$$

wobei E_{COH}^{1+} die Kohäsionsenergie eines typisch einwertigen Metalls und $E(f^{n+1}s + f^{n+2}s^2)$ eine atomare Anregungsenergie darstellt. Im Fall von Europium erhält Johansson /Joh79B/ für diese Anregungsenergie einen Wert von -7.6 ± 0.5 eV und mit $E_{COH}^{1+} \approx 20$ kcal/mol als Ergebnis für Europium-Metall $\Delta E_{I,II} = -8.6 \pm 0.5$ eV, was sehr gut mit der im BIS-Spektrum beobachteten Energieposition $E_U = -8.7$ /LBC81/ übereinstimmt.

1.5 Oberflächenrumpfniveaushiftungen

Ein in der Photoemissionsspektroskopie inzwischen wohl bekanntes Phänomen ist das Auftreten sog. Oberflächenrumpfniveaushiftungen (surface core level shift, SCLS), die auf die Verringerung der Kohäsionsenergie an der Oberfläche des Festkörpers zurückzuführen sind (für eine Übersicht siehe z.B. /CWe83/). Betrachtet man als Beispiel die Photoemission an einem zweiwertigen SE-System, so gilt mit Gleichung 1.3) und 1.9):

$$\begin{aligned} 1.19) \quad E_B^{Obfl} &= \Delta E_{II,III}^{Obfl} + E_{imp}^{Obfl} + E_s^{Obfl} \\ &\approx 0.8 (E_{COH}^{2+} - E_{COH}^{3+}) + E(f^n + f^{n-1}) + \\ &\quad + E_{imp}^{Obfl} + E_s^{Obfl} \end{aligned}$$

Nimmt man an, daß näherungsweise auch die Größen E_{imp} und E_s an der Oberfläche auf 80 % ihres Bulkwerts reduziert sind, so gilt für die beobachtete Bindungsenergieverschiebung Δ_c

$$\begin{aligned} 1.20) \quad \Delta_c &:= E_B^{\text{Obfl}} - E_B^{\text{Bulk}} \\ &= 0.2 (E_{\text{COH}}^{3+} - E_{\text{COH}}^{2+} - E_{\text{imp}}^{3+} - E_s) \end{aligned}$$

wobei die Verschiebung in Richtung auf höhere Bindungsenergien erfolgt. Analog ergibt sich für BIS-Spektren dreiwertiger SE-Systeme

$$\begin{aligned} 1.21) \quad \Delta_c &:= E_U^{\text{Obfl}} - E_U^{\text{Bulk}} \\ &= 0.2 (E_{\text{COH}}^{2+} - E_{\text{COH}}^{3+} - E_{\text{imp}}^{2+} - E_s), \end{aligned}$$

wobei die Verschiebung ebenfalls zu höheren effektiven Bindungsenergien, d.h. zur Fermikante hin erfolgt.

Entsprechende Bindungsenergieverschiebungen beobachtet man auch in Photoemissionsspektren anderer Rumpfniveaus (/CWB78/, /DGL79/, /VHE80/, /HVE81/). Um allgemein den SCS eines Rumpfniveaus c in einem Metall der Ordnungszahl 2 her-zuleiten, betrachten Johansson und Mårtensson /JMa80/ einen Born-Haber-Kreisprozeß, bei dem zunächst das Z-Metall sublimiert und in der Dampfphase photoionisiert wird. Im Rahmen der sogenannten Z+1-Approximation wird das rumpfionisierte Z-Atom dann durch ein valenzionisiertes Atom mit Kernladungszahl Z+1 ersetzt, dieses Ion mit einem freien Elektron neutralisiert und die freien Z+1-Atome zum Z+1-Metall kondensiert. Dieses Z+1-Metall wird schließlich in unendlicher Verdünnung im Z-Metall gelöst. Die Bindungsenergieverschiebung ΔE_c , die ein Rumpfniveau beim Übergang vom freien Atom

zum Festkörper erfährt, ergibt sich damit aus der Energiebilanz zu

$$\begin{aligned}
 1.22) \quad \Delta E_C &:= E_B^{\text{Atom}} - E_B^{\text{Met}} \\
 &= E_{\text{COH}}(Z + 1) - E_{\text{COH}}(Z) - E_{\text{imp}}(Z + 1) - E_s
 \end{aligned}$$

wobei die Bindungsenergien im freien Atom relativ zum Vakuumniveau und im Metall relativ zur Fermikante zu rechnen sind. Die Werte in den Klammern geben an, daß die entsprechenden Terme für das Z- bzw. Z+1-Element zu rechnen sind, und E_s ist die zum Neutralisieren des Z+1-Ions im Metall erforderliche Energie. Mit Gleichung 1.22 ergibt sich für den SCS sofort

$$\begin{aligned}
 1.23) \quad \Delta_C &:= E_B^{\text{Obfl}} - E_B^{\text{Bulk}} \\
 &= \Delta E_C^{\text{Bulk}} - \Delta E_C^{\text{Obfl}} \\
 &= 0.2 (E_{\text{COH}}(Z+1) - E_{\text{COH}}(Z) - E_{\text{imp}}(Z+1) - E_s)
 \end{aligned}$$

wobei wieder davon ausgegangen wird, daß alle Größen an der Oberfläche um 20 % reduziert sind.

Mit der Z+1-Approximation kann die lokale Verzerrung der elektronischen Zustandsdichte durch das Potential des Photolochs und die damit verbundene Endzustandsabschirmung durch Leitungselektronen beschrieben werden. Eine Vergrößerung der Kernladungszahl führt bei den SE aber i.a. zu einer Erhöhung der 4f-Besetzungszahl und läßt die Valenzelektronenkonfiguration unverändert. Tatsächlich gibt es speziell bei den leichten SE Prozesse, bei denen sich im Endzustand die 4f-Besetzungszahl ändert und das Photoloch durch ein zusätzliches lokalisiertes 4f-Elektron abgeschirmt wird (für einen Überblick siehe z.B. /Fug83/). Auf diese sogenannten

shake down-Prozesse wird in Kapitel 5 im Zusammenhang mit Europium-Systemen näher eingegangen. Beschränkt man sich an dieser Stelle auf reine Abschirmung durch Leitungselektronen, so müssen für die SE die Terme $E_{\text{COH}}(Z)$ und $E_{\text{COH}}(Z+1)$ durch die Kohäsionsenergien ideal zwei- und drei- bzw. drei- und vierwertiger Metalle ersetzt werden, und der SCS für Rumpfniveaus erhält damit die bereits für die 4f-Niveaus hergeleitete Form 1.20).

Eine charakteristische Eigenschaft des SCS bei Übergangsmetallen besteht darin, daß die Richtung des SCS etwa in der Mitte der Serie ihr Vorzeichen wechselt. Eine ganz analoge Beobachtung macht man auch bei Hauptgruppenelementen. Ursache für dieses Phänomen ist der parabolische Verlauf der Kohäsionsenergie in Abhängigkeit von der Valenzbandfüllung, der dazu führt, daß die Kohäsionsenergie des $Z+1$ -Elements bei weniger als halbgefüllten Bändern größer, bei mehr als halbgefüllten Bändern aber wegen der zunehmenden Besetzung von antibindenden Orbitalen kleiner ist als die des Z -Elements /Fri69/.

Daher ergibt sich gemäß Gleichung 1.23) für weniger als halbgefüllte Bänder eine Verschiebung zu höheren, bei mehr als halbgefüllten Bändern aber eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien /JMa80/, was sowohl qualitativ wie quantitativ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment steht.

In letzter Zeit hat sich eine kontroverse Diskussion /CWe83/ darüber ergeben, inwieweit diese Bindungsenergieverschiebung ein Anfangs- oder Endzustandseffekt sei. Die Problematik dieser Fragestellung wird deutlich, wenn man den zentralen Teil von Gleichung 1.23) auf zwei verschiedene Weisen schreibt.

1.24a)

$$\Delta_c = (E_{\text{COH}}^{\text{Bulk}}(Z + 1) - E_{\text{COH}}^{\text{Obfl}}(Z + 1)) - (E_{\text{COH}}^{\text{Bulk}}(Z) - E_{\text{COH}}^{\text{Obfl}}(Z))$$

1.24b)

$$\Delta_c = (E_{\text{COH}}^{\text{Bulk}}(Z + 1) - E_{\text{COH}}^{\text{Bulk}}(Z)) - (E_{\text{COH}}^{\text{Obfl}}(Z + 1) - E_{\text{COH}}^{\text{Obfl}}(Z))$$

Gleichung 1.24a) legt nahe, die beobachtete Verschiebung als Endzustandsdifferenz zwischen Kohäsionsenergiedifferenzen in Bulk und Oberfläche zu betrachten. In der Form von Gleichung 1.24b) dagegen läßt sich die Verschiebung als Differenz unterschiedlich effektiver Endzustandsabschirmungen in Bulk und Oberfläche und damit als Anfangszustandseffekt interpretieren.

Auf der Grundlage der Rumpfniveauspektroskopie läßt sich diese Frage aber nicht entscheiden, da die gemessenen Bindungsenergien jeweils nur von der Differenz der Anfangs- und Endzustände abhängen.

1.6 Endzustandsmultipletts

Bisher wurde stillschweigend davon ausgegangen, daß sich Übergänge zwischen verschiedenen 4f-Konfigurationen auf die durch die Hund'schen Regeln festgelegten Grundzustände beschränken. Ausgehend vom Grundzustand (L, S, J) einer 4fⁿ-Konfiguration müssen jedoch auch Übergänge in alle energetisch höheren Zustände (L', S', J') der entsprechenden Endzustandskonfiguration berücksichtigt werden, wodurch sich in den Spektren Multiplettaufspaltungen bis zu 12 eV ergeben. (Die Buchstaben L, S, J kennzeichnen wie üblich die Quantenzahlen für den Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls.) Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich in erster

Näherung aus dem Quadrat des Dipolmatrixelements zwischen den entsprechenden Anfangs- und Endzuständen. Bei der Photoemission ist der Anfangszustand gegeben durch den Grundzustand (L, S, J) der $4f^n$ -Konfiguration, der Endzustand durch das antisymmetrisierte Produkt der Zustände (L', S', J') der $4f^{n-1}$ -Konfiguration mit dem Zustand des auslaufenden Elektrons. Bei BIS ergibt sich der Anfangszustand aus einem entsprechenden Produkt der einlaufenden Elektronenwelle mit dem Grundzustand der $4f^n$ -Konfiguration, während der Endzustand jetzt durch die (L', S', J')-Zustände der $4f^{n+1}$ -Konfiguration gebildet wird.

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten hat sich das "fractional parentage" Konzept bewährt (siehe z.B. /Ger82/), bei dem der systematische Aufbau offener Schalen durch sukzessives Ankoppeln weiterer Elektronen beschrieben wird. Jeder Zustand eines Systems aus N Elektronen ergibt sich dabei aus dem Produkt der bekannten Zustände des $(N-1)$ -Elektronensystems und denen des n -ten Elektrons, wobei die Kopplungskonstanten die sogenannten "fractional parentage"-Koeffizienten sind. In der sogenannten "sudden approximation", bei der von einer plötzlichen, verzögerungsfreien Erzeugung des Ions ausgegangen wird, ergibt sich der (L,S) -Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit direkt aus dem Quadrat der entsprechenden fractional parentage-Koeffizienten. Die relativen Intensitäten der verschiedenen J' -Multipletts wurden von Cox für Photoemissionsspektren im Rahmen der Russell-Saunders-Kopplung berechnet /Cox75/. Bessere Ergebnisse erhält man jedoch auf der Basis einer intermediären Kopplung /Ger82/, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei Seltenen Erden nicht mehr als klein gegenüber der elektrostatischen Wechselwirkung angesehen werden kann.

Elektronen und Löcher können in einer offenen Schale äquivalent behandelt werden, daher entspricht im wesentlichen das Photoemissionsendzustandsmultiplett einer $4f^n$ - dem BIS-

Endzustandsmultiplett einer $4f^{14-n}$ -Anfangskonfiguration /CLB81/. Der Unterschied liegt nur in der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die für Löcher und Elektronen unterschiedliche Vorzeichen hat und daher zu einer Umkehrung in der Reihenfolge der Terme im J' -Multiplett sowie einer Änderung der relativen Intensitäten innerhalb dieses Multipletts führt. Die Energielagen $E_{S',L',J'}^n$ der Multiplettlinien relativ zum jeweiligen Grundzustand wurden bereits Ende der sechziger Jahre für alle $4f^n$ -Konfigurationen in intermediärer Kopplung berechnet /CFR68/ und in jüngster Zeit von Gerken /Ger82/ bestätigt. Die Kopplungsparameter wurden dabei so angepaßt, daß die Ergebnisse der Rechnung mit gemessenen UV-f-f-Absorptionsmessungen an dreiwertigen SE-Ionen in verdünnten Säurelösungen übereinstimmen. Diese Werte können jedoch i.a. nicht direkt verwendet werden, da bei gleicher $4f^n$ -Konfiguration die effektive Kernladung im Photoemissions- bzw. BIS-Endzustand verschieden ist. Die dadurch verursachten Abweichungen in den Linienlagen können aber in guter Näherung durch Einführung eines linearen Verzerrungsfaktors β in der Größenordnung von 1.10 - 1.15 kompensiert werden /LBC81/, der numerisch an das jeweilige Endzustandsmultiplett angepaßt werden muß. Ausgehend von einem $4f^n$ -Anfangszustand ergeben sich damit die Energielagen des Endzustandsmultipletts relativ zur Fermikante zu

$$1.25) \quad E_B^{\text{Mult}} = E_B + \beta \cdot E_{S',L',J'}^{n-1}$$

bei Photoemission bzw. zu

$$1.26) \quad E_U^{\text{Mult}} = E_U + \beta \cdot E_{S',L',J'}^{n+1}$$

bei BIS.

1.7 Spektralform

Das experimentell zugängliche Photoemissions- oder BIS-Spektrum besteht i.a. aus der Überlagerung von 3 Komponenten, nämlich dem diskreten Linienspektrum $f_c(E)$ der 4f-Multipletts und anderer Rumpfniveaus, dem eher kontinuierlichen Beitrag der Valenzbänder $f_B(E)$ und einem weitgehend strukturlosen Streuuntergrund $U(E)$:

$$1.27) \quad F(E) = f_c(E) + f_B(E) + U(E)$$

Die Linienform $f_1(E)$ der einzelnen diskreten Komponenten von f_c ergibt sich aus der Wechselwirkung der im Endzustand erzeugten Potentiale mit dem umgebenden Leitungselektronensee und kann näherungsweise in einem Modell konstanter Zustandsdichte behandelt werden (für eine Übersicht siehe /WCi78/). Das plötzliche Anschalten eines lokalisierten elektrostatischen Potentials bewirkt dabei neben der möglichen Erzeugung sogenannter intrinsischer Plasmomomente mit typischen Energien um 10 eV die Anregung niederenergetischer Elektron-Loch-Paare an der Fermikante, die zu einer Energieverluststruktur proportional $1/E^{1-\alpha}$ führen /Mah67/. Der sogenannte Asymmetrieparameter α ist dabei mit den Phasenverschiebungen gestreuter elektronischer Partialwellen korreliert und damit ein Maß für die Symmetrie der Leitungsbandzustände am Ort des Ions. Bei Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer des Potentials ergibt sich aus dieser Verlustfunktion die typisch asymmetrische Doniach-Šunjić (DS)-Linienform /DSu70/.

$$1.28) \quad f_1(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cdot \cos(\pi \cdot \alpha / 2 + (1-\alpha) \cdot \arctan(E/\gamma))}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}$$

die für $\alpha = 0$ in eine symmetrische Lorentzkurve mit Halbwertbreite 2γ übergeht. Γ spezifiziert die Gammafunktion, und die Energie E wird für Photoemissions- bzw. BIS-Spektren

analog zu E_B bzw. E_U von der Fermikante an positiv gerechnet. Die Halbwertsbreite γ ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustands. Diese Lebensdauer wird durch intraatomare Auger-Rekombinationsprozesse beschränkt und nimmt daher mit zunehmendem Abstand von der Fermikante und damit wachsender Anzahl möglicher Zerfallskanäle systematisch ab /LBC81/. Bei den 4f-Niveaus ergibt sich außerdem eine Abhängigkeit der Linienbreite von der 4f-Besetzungszahl, da die Anzahl möglicher Auger-Zerfallskanäle von der Anzahl der Löcher bzw. Elektronen in der betreffenden Schale abhängt. Typische Werte von γ bei 4f-Photoemission liegen zwischen 0.05 und 0.5 eV, bei BIS um 0.4 eV. Der Asymmetrieparameter α ist auf das Intervall zwischen 0.0 und 0.5 beschränkt und liegt bei den meisten Systemen zwischen 0.1 und 0.2.

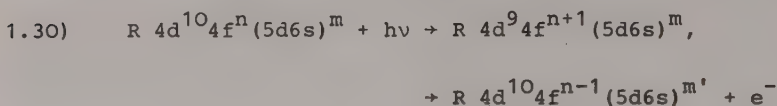
Der zweite Beitrag $f_B(E)$ beruht auf elektronischen Übergängen zwischen dem Valenzband und Zuständen des freien Elektrons, deren Übergangswahrscheinlichkeit gegeben ist durch das Quadrat des Dipolmatrixelements zwischen den betreffenden Anfangs- und Endzuständen /Man78/. Für genügend hohe Photonenenergien ($h\nu > 40$ eV) und polykristalline Proben ergibt sich dieser Beitrag damit näherungsweise durch die k-integrierte elektronische Zustandsdichte $N_L(E)$, gewichtet mit einem partiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_1(E, h\nu)$ /GFK81/

$$1.29) \quad f_B(E) = \sum_l \sigma_1(E, h\nu) N_l(E)$$

wobei l die Abhängigkeit von der Symmetrie der Bandzustände beschreibt.

Im Bereich hoher Photonenenergien sind die Wirkungsquerschnitte für f- und d-Zustände von vergleichbarer Größenordnung /Sco76/. Ähnliches gilt auch für den Bereich zwischen 40 und 100 eV /GFK81/, unterhalb von 30 eV verschwindet jedoch der 4f-Wirkungsquerschnitt, und das Spektrum wird ausschließlich von den Valenzbändern beherrscht. Charakteri-

stisch für 4d- und 5d-Bänder ist das Auftreten von sogenannten Cooper-Minima im Photoemissionswirkungsquerschnitt /Coo62/ (bei Pd4d z.B. um $h\nu = 120$ eV), bei denen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie das Dipolmatrixelement sein Vorzeichen wechselt und einen Nulldurchgang erleidet, der zum Verschwinden des Wirkungsquerschnitts führt. Bei Photoemission an den 4f-Niveaus beobachtet man eine starke Modulation des Wirkungsquerschnitts im Bereich der 4d- (und 3d-)Anregungsschwelle (/LLb78/, /AJB78/, /GBK82A/), die auf 4d4f-Resonanzanregungen beruhen. Diesen Prozeß kann man formal verstehen als einen 4d4f-Dipolübergang mit unmittelbar anschließendem Super Coster Cronig-Zerfall



der mit der direkten Photoemission aus dem 4f-Niveau



interferiert. In den Formeln steht R jeweils stellvertretend für die übrigen Rumpfniveaus und m' für die im Endzustand geänderte Valenzelektronenkonfiguration. Diese Interferenz führt zu einem typischen Fano-Profil /Fan61/ im Photoemissionswirkungsquerschnitt mit einem ausgeprägten Minimum im Bereich der Absorptionskante und nachfolgender Resonanzüberhöhung.

Die dritte Komponente in den Spektren ist der Streuuntergrund $U(E)$, der sich aus den Energieverlusten der emittierten Photoelektronen bzw. einfallenden Primärelektronen bei ihrem Weg durch den Festkörper ergibt. Diese Energieverluste beruhen auf Wechselwirkungen mit Plasmonen und anderen Elektronen, wobei die Erzeugung sogenannter extrinsischer Plas-

monen zu periodisch auftretenden, diskreten Energieverlusten der Größenordnung 10 eV führen, während die Streuung an Valenzelektronen einen kontinuierlichen, weitgehend strukturlosen Untergrund verursacht. Um näherungsweise eine analytische Form für diesen kontinuierlichen Untergrund herzuleiten, geht man von der Annahme aus, daß die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron mit kinetischer Energie E_{KIN} einen Energieverlust der Größe ΔE erleidet, genau so groß ist wie die, einen Energieverlust der Größe $n \cdot \Delta E$ zu erleiden, solange nur $n \cdot \Delta E$ genügend klein gegenüber E_{KIN} ist. Damit verursacht jede infinitesimal schmale Linie im Spektrum auf einem Intervall der Länge $n \cdot \Delta E$ einen konstanten Beitrag zum Untergrund, wobei der Beitrag proportional zur Intensität der Linie ist. Damit ergibt sich der Untergrund $U(E)$ von der Fermikante E_f an gerechnet aus der Überlagerung aller Einzelbeiträge zu /SHH77/

$$1.32) \quad U(E) = \beta \cdot \int_{E_f}^E (f_C(x) + f_B(x)) dx$$

Diese einfache Beziehung beschreibt den experimentell in Photoemissions- und BIS-Spektren beobachteten Untergrund recht gut für $E < h\nu/2$. Bei größeren Werten von E bricht das Modell vor allem wegen des parabolisch ansteigenden Beitrags gestreuter Sekundärelektronen zusammen. Eine bessere Beschreibung des Untergrunds erhält man nach Gerken /Ger82/ aus einer Computersimulation von Streuprozessen an planparallelen Atomschichten, wobei sich aus der Form des Untergrunds Aussagen über die mittlere freie Weglänge machen lassen. Für quantitative numerische Analysen von 4f-Spektren bei Photonenergien oberhalb 40 eV ist aber i.a. die Verwendung von Gleichung 1.32) hinreichend.

Um das theoretisch erwartete Spektrum $f(E)$ nach der Methode der kleinsten Quadrate (least squares fit) an die

experimentellen Meßwerte $F(E)$ anpassen zu können, muß zusätzlich die Energieverteilung der anregenden Strahlung und das endliche Auflösungsvermögen des Energieanalysators berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Faltung des theoretischen Spektrums mit einer Auflösungsfunktion $A(E)$,

$$1.33) \quad F(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x-E) \cdot f(x) dx$$

wobei es in den meisten Fällen ausreichend ist, die Auflösungsfunktion durch eine symmetrische Glockenkurve mit Gauß-Profil zu approximieren.

$$1.34) \quad A(E) = \exp(-E^2/\sigma^2)$$

Die Breite 2σ dieser Kurve muß dabei an das mit dem jeweiligen Spektrometer gemessene Profil von Fermikanten einfacher Metalle angepaßt werden.

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

2.1 Photoemissionsmessungen

Um ein Gefühl für den Meßprozeß der Photoelektronenspektroskopie zu vermitteln, soll dieser Meßprozeß kurz am Beispiel des VG-ESCA-III-Spektrometers /VGE73/ erläutert werden (Abb. 2.1).

Kernstück eines jeden Elektronenspektrometers ist der Energieanalysator, der aus einer Kombination aus Hochpaß- und Tiefpaßfilter besteht und im Fall des VG-ESCA-III-Spektrometers durch einen Kugelkondensator realisiert wird, den Elektronen in Abhängigkeit von den anliegenden Spannungen nur mit bestimmter kinetischer Energie, der sogenannten Paßenergie des Analysators durchlaufen können. Um die Photoelektronen auf diese Paßenergie abzubremesen, wird die Probe gegenüber dem Analysator positiv vorgespannt, wobei diese Bremsspannung manuell oder mittels eines Prozeßrechners beliebig durchgestimmt werden kann. Am Ausgang des Analysators befindet sich ein Elektronenmultiplier, üblicherweise ein Channeltron, der jedes einfallende Elektron in eine Lawine von 10^8 Sekundärelektronen umsetzt, die eine Spannungsschwankung in der anliegenden Hochspannung verursachen. Dieser Impuls wird über einen Kondensator ausgekoppelt, von einem Einkanalanalysator verstärkt und auf Rechteckgestalt transformiert und vom Prozeßrechner gezählt. Die Photoemissionsmessung besteht nun darin, daß der Prozeßrechner ein dem interessierenden Energieintervall entsprechendes Spannungsintervall in einer festgelegten Anzahl von Schritten durchfährt, die für jeden Spannungswert pro Zeiteinheit gemessene Zählrate abspeichert und bei iterativer Wiederholung des Prozesses entsprechende Meßwerte aufaddiert. Die Dauer eines Durchlaufs liegt im allgemeinen zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten, für ein gutes Spektrum werden i.a. mehrere, im ungünstigsten Fall einige hundert solcher Durchläufe benötigt.

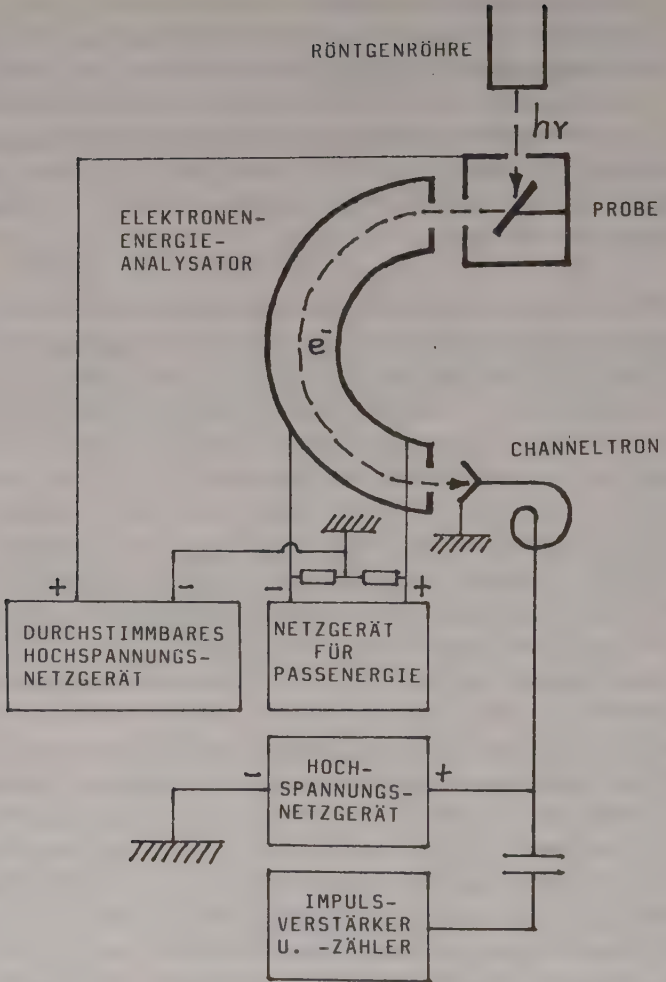


Abb. 2.1 Schematischer Schaltplan für PES am VG-ESCA-III-Spektrometer

Da Elektronenspektroskopien wegen der geringen mittleren freien Weglängen der Elektronen von nur wenigen Angström sehr oberflächenempfindlich sind, die Probenoberfläche aber schon bei einem Druck von 10^{-6} Torr in einer Sekunde mit einer Monolage Adsorbat bedeckt ist, benötigt man für die Messung zum einen ein ausgezeichnetes Ultrahochvakuum von wenigstens 10^{-9} Torr, zum anderen muß man in der Lage sein, die Probenoberfläche in kurzen Zeitabständen im Ultrahochvakuum zu säubern. Für reine Metalle läßt sich diese Reinigungsprozedur durch Bombardement mit Edelgasionen (Sputtern) realisieren, ein Verfahren, das bei Verbindungen wegen der unterschiedlichen Sputterwirkungsquerschnitte der Konstituenten nicht anwendbar ist. Es muß dabei auf mechanische Reinigung unter Verwendung einer Diamantfeile oder, bei Einkristallen, auf Spalten der Probe im Ultrahochvakuum zurückgegriffen werden. Da es sich bei den Adsorbaten größtenteils um Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Verbindungen und Radikale handelt (H_2O , HO , CO), kann die Effizienz der Reinigung durch Spektroskopien der $O2p$ -Valenzbänder oder des $O1s$ -Rumpfniveaus (XPS) überprüft werden.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Photoemissionsexperimente wurden an verschiedenen Spektrometern vorgenommen, die im folgenden kurz charakterisiert werden sollen.

Die Messungen an den $3d$ - und $4d$ -Rumpfniveaus der untersuchten Europiumsysteme (XPS) wurden in dem bereits beschriebenen VG-ESCA-III-Laborspektrometer mit nichtmonochromatisierter $AlK\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV) durchgeführt. Die erreichbare Auflösung war beschränkt durch das Linienprofil der anregenden Röntgenstrahlung und betrug 1.3 eV, der Basisdruck in der Meßkammer lag standardmäßig bei $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Mit Hilfe der am gleichen Spektrometer installierten Re-

sonanzlampe wurden die in Kapitel 3 beschriebenen winkelintegrierten Yb-Valenzbandspektren mit Hell-Anregung (40.8 eV) gemessen. Die Auflösung war hierbei gegeben durch das endliche Auflösungsvermögen des verwendeten Kugel-Energieanalysators und lag bei 0.10 eV.

Die Spektren der SE-Dialuminide sowie der Tm-Chalkogenide wurden am Synchrotron Radiation Center der Universität von Wisconsin/Madison unter Verwendung eines Toroidgittermonochromators und eines display-type-Ansalyators /EDH80/ aufgenommen. Das Spektrometer wurde dabei in einem winkelintegrierenden Mode betrieben mit einem Akzeptanzwinkel von 35° relativ zur Oberflächennormalen der Probe und erreichte eine Gesamtauflösung von 0.17 eV, der Basisdruck in der Meßkammer lag bei $4 \cdot 10^{-11}$ Torr.

Die Untersuchungen an den Übergangsmetallverbindungen wurden am Berliner Elektronenspeicherring und Synchrotron BESSY durchgeführt. Die Messungen an den EuM_5 -Verbindungen erfolgten am SX700-Monochromator /Pet82/ unter Verwendung eines Doppelpaß-Zylinderspiegelanalysators (CMA) bei einer totalen Auflösung von 0.5 eV. Die Messungen am Yb-Pd-System dagegen wurden am Toroidgittermonochromator TGM3 unter Verwendung des von der Arbeitsgruppe C. Horn entwickelten display-type-Ansalyators aufgenommen. Da sich das Spektrometer zum Zeitpunkt der Messung noch im Testzustand befand, lag die erreichte Auflösung nur bei 0.8 eV. Der Druck in den Meßkammern lag in beiden Spektrometern bei $1 \cdot 10^{-10}$ Torr.

2.2 Aufbau des BIS-Spektrometers

In einem BIS-Experiment fällt ein monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Probe, und die Intensitätsverteilung im Frequenzspektrum der resultierenden Bremsstrahlung ist

ein Maß für die unbesetzte Zustandsdichte der untersuchten Substanz. Der eleganteste Weg zur Messung dieser Intensitätsverteilung wäre, die verschiedenen Frequenzen mit einem Kristallmonochromator zu trennen und parallel mit einem ortsauflösenden Detektor nachzuweisen. Wegen ihrer parallelen Verarbeitungsmöglichkeit wäre diese Methode sehr zeitsparend doch erfordert Entwicklung und Einsatz eines entsprechenden Detektors beträchtlichen technischen Aufwand. Es erschien daher angebracht, den einfacheren Weg zu wählen, nämlich nur eine feste Frequenz auszublenzen und dafür die kinetische Energie der einfallenden Elektronen zu variieren. Dieser Weg ist deshalb besonders einfach, weil der Meßprozeß bzw. der erforderlichen Prozeßsteuerung in völliger Analogie zur Photoemission steht und daher keinerlei Änderungen in der Hard- und Software durchgeführt werden müssen (Abb. 2.2).

Zur Durchführung der BIS-Messungen wurde daher das vorhandene VG-ESCA-III-Spektrometer umgerüstet und mit einer Elektronenkanone, einem Kristallmonochromator für weiche Röntgenstrahlung und einem Photonendetektor ausgestattet. Diese drei Komponenten wurden in Zusammenarbeit mit der Institutswerkstatt selbst entwickelt und sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.1 Elektronenkanone

Bei Photoemission wird der Elektronenanalysator auf eine feste Paßenergie eingestellt und die Probe gegenüber dem Analysator positiv vorgespannt, so daß die Photoelektronen auf die betreffende Paßenergie abgebremst werden und durch Variation der Vorspannung das gesamte Photoemissionsspektrum aufgenommen werden kann. Hält man nun unmittelbar vor die Probe eine elektrisch geerdete Glühkathode, so wirkt die Probe wegen der anliegenden positiven Bremsspannung als Anode, und man erhält damit ohne nennenswerte Umbauten die gewünschte durchstimbare Elektronenkanone.

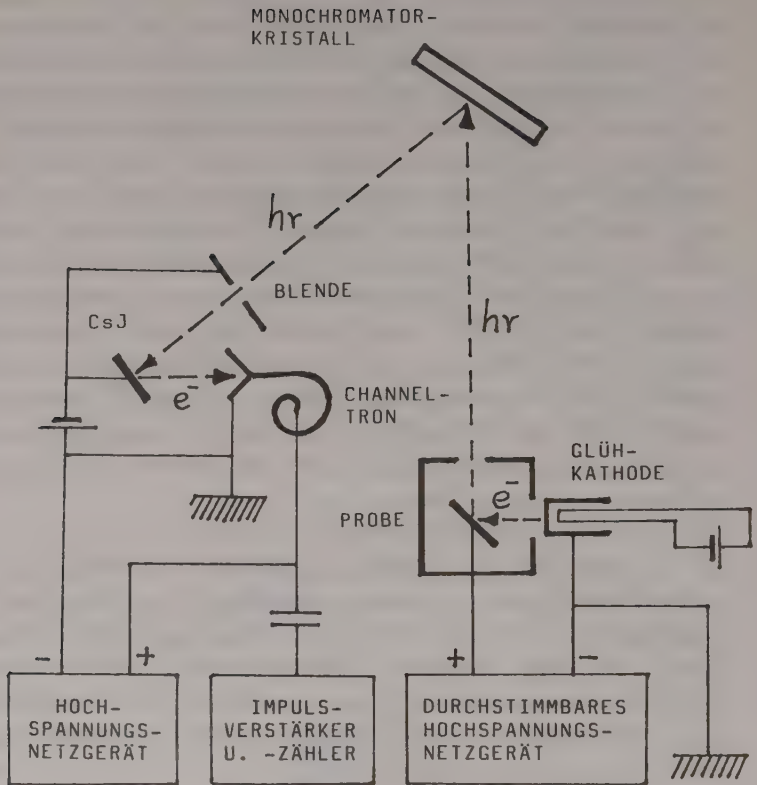
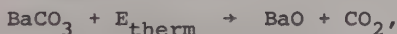


Abb. 2.2 Schematischer Schaltplan für BIS am modifizierten VG-ESCA-III-Spektrometer

Im VG-ESCA-III-Spektrometer steckt die Probe in Meßposition in einer rechteckigen Metallkapsel, die mit der Probe im elektrischen Kontakt steht und als Faradayscher Käfig zur Vermeidung von Feldverzerrungen dient. Öffnungen an der Oberseite bzw. den Seitenflächen der Kapsel

dienen zum Eintritt der anregenden Röntgen- bzw. UV-Strahlung, und im rechten Winkel dazu befindet sich auf der Vorderseite der Kapsel gegenüber dem Eingangsschlitz des Elektronenanalysators eine weitere Öffnung für die aus tretenden Photoelektronen.

Zwei Millimeter von der Außenwand der Kapsel entfernt und direkt gegenüber der He-Resonanzlampe wurde eine indirekt geheizte, auf Erdpotential liegende BaO-Glühkathode installiert. Bei dieser Glühkathode handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Bauelement, das in Fernsehröhren eingesetzt wird und komplett mit Keramiksockel und integriertem Heizelement unter der Typennummer 371.506.153.GZ von AEG-Telefunken bezogen wurde. Der eigentliche Kathodenkörper besteht aus einem 2 mm durchmessenden Edelstahlröhrchen, dessen abgeschlossenes Ende auf der Stirnfläche mit Bariumkarbonat beschichtet ist. Beim Glühen im Ultrahochvakuum zerfällt das Karbonat gemäß der Reaktion



und nach einer Einlaufzeit von einer Stunde können Kathodenströme bis zu 2.5 mA gezogen werden. Zur Verbesserung der Fokussierungseigenschaften wurde der Kathodenkörper mit einer sich trichterförmig gegen die Kapselwand öffnenden Edelstahlelektrode umgeben, die ebenfalls auf Erdpotential liegt und bei einem Öffnungswinkel von 90° bis auf 0.5 mm an die Kapselwand herangeführt wurde. Eine 4 mm durchmessende, mit einem engmaschigen Stahlnetz gegen Feldverzerrungen geschützte Öffnung in der Kapselwand bildet die Anode, durch die der erzeugte Elektronenstrahl ins feldfreie Innere der Kapsel eindringt und dort nach einer Wegstrecke von 5 mm auf die Oberfläche der Probe trifft.

Die günstige Anordnung der Kanone im rechten Winkel zum Eingangsschlitz des Elektronenanalysators ermöglicht eine direkte

Bestimmung des energetischen Profils des Elektronenstrahls aus der Energieverteilungskurve der elastisch an der Probe gestreuten Elektronen. Wegen der auftretenden Überlastung des Elektronenmultipliers (Channeltron) sind solche direkten Messungen allerdings nur bei relativ niedrigen Kathodenströmen möglich und ergaben bei einem Kathodenstrom von $10\text{ }\mu\text{A}$ und einer kinetischen Energie der Elektronen von 1.500 eV eine energetische Breite des Strahls von 0.2 eV bei räumlicher Auffächerung des Brennflecks auf der Probe von ca. 3 mm .

Typische für die BIS-Messungen verwendete Ströme lagen bei 0.5 mA , wobei Schwankungen des Kathodenstroms in der Größenordnung von $10\text{ }\mu\text{A/min}$ lagen. Da während der Messung das interessierende Energieintervall in ca. 13 Sekunden durchfahren wird und die einzelnen, nacheinander aufgenommenen Spektren im Prozeßrechner aufaddiert werden, ist der Einfluß dieser Fluktuationen auf das BIS-Spektrum vernachlässigbar.

Bei Betrieb der Elektronenkanone verschlechtert sich der Basisdruck in der Meßkammer von $2 \cdot 10^{-10}$ auf $1 \cdot 10^{-9}$ Torr, vor allem bedingt durch desorbierende Wirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls. Es ist dabei auf den besonderen Vorteil der beschriebenen Anordnung hinzuweisen, daß dieser Elektronenstrahl auf das relativ kleine Volumen der Kapsel beschränkt bleibt und somit nicht zu Desorptionen im Bereich der ganzen Kammer führt. Das Krecken organischer Moleküle würde dabei zusätzlich zur eintretenden Druckverschlechterung die Ausbildung von dünnen Kohlenstofffilmen überall innerhalb der Kammer begünstigen, die mit der Zeit zu internen elektrischen Kurzschlüssen führen.

2.2.2 Monochromator

Analog zur Photoemission, wo gemäß einem $\cos^2$ -Gesetz der Hauptteil der Photoelektronen senkrecht zur einfallenden Strahlung emittiert wird, erfolgt im nichtrelativistischen Fall die Bremsstrahlungsemission im rechten Winkel zum einfallenden Elektronenstrahl. Damit ergibt sich eine einfache Umkehrung des Strahlenganges bei XPS und BIS, und in Ausnutzung dieser Tatsache wurde für die BIS-Experimente einfach die Röntgenröhre der VG-ESCA-III demontiert und durch einen Kristallmonochromator ersetzt. Bei diesem vollständig selbstgebauten Instrument handelt es sich um einen Kristallmonochromator in Johann's Geometrie mit einem Rowlandkreis von 1 m Durchmesser, dessen Konzeption eng an eine entsprechende Konstruktion von Baer et al. /BBC75/ angelehnt wurde (Abb. 2.3), Kernstück des Monochromators ist ein 10 cm durchmessender, auf einen Radius von 1 m sphärisch gebogener Quarz-Einkristall in 10-10-Orientierung, der auf einem dicken Quarzglasblock gehaltert und über eine spezielle Mechanik im Ultrahochvakuum justierbar ist. Die erforderliche Y-förmige Monochromatorkammer wurde mit einem Winkel von 22.9° zwischen den Schenkeln entsprechend einem Bragg-Winkel von 78.5° für $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV) ausgelegt /BBC75/.

Das Hauptproblem beim Bau des Gerätes bestand darin, den 100 mm durchmessenden, auf 0.3 mm Stärke planparallel geschliffenen Einkristall mit der erforderlichen Präzision sphärisch auf einen Radius von 1000 ± 1 mm zu biegen. Zu diesem Zweck wurde der Kristall im Hochvakuum auf einen entsprechend geschliffenen, 110 mm durchmessenden und 45 mm starken Block aus hochwertigem Quarzglas aufgedrückt, an dem er durch Kohäsion haften blieb. Das Andrücken erfolgte in einem speziell zu diesem Zweck gebauten Rezipienten, der sich durch eine Membrane aus Siliconkautschuk im zwei unabhängig voneinander evakuierbare Abschnitte teilen ließ. Im unteren

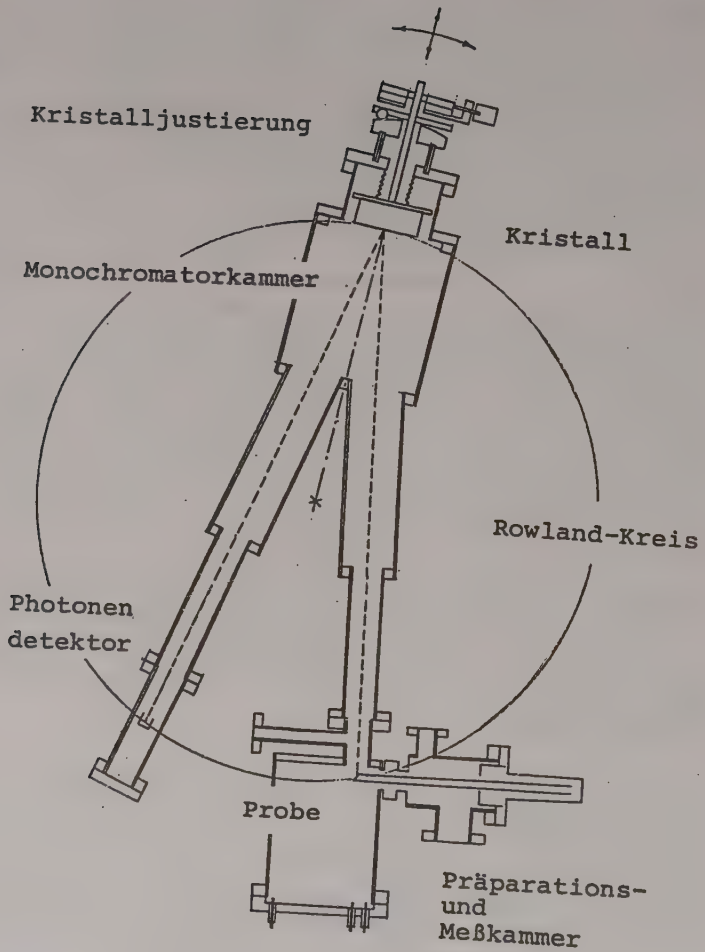


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau des BIS-Spektrometers

Teil befand sich der Quarzglasblock und auf ihm, in unmittelbarem Kontakt zur Membran, der Einkristall. Anschließend wurden beide Abschnitte des Rezipienten parallel über eine Turbomolekularpumpe evakuiert, und nach Erreichen eines Endvakuums von 10^{-6} Torr wurde der obere Teil der Kammer mit Stickstoff unter einem Druck von 5 bar geflutet, wodurch der Kristall über die sich ausdehnende Membran gleichmäßig auf die Unterlage angedrückt wurde.

Große Schwierigkeiten ergaben sich aus der Notwendigkeit, mit absolut sauberen und staubfreien Oberflächen zu arbeiten. Die betreffenden Kontaktflächen wurden mit Aceton und Methylalkohol gereinigt und anschließend mit einem Linsentuch mechanisch poliert. Um die elektrostatisch an den Quarzoberflächen haftenden Staubpartikel zu entfernen, wurde ein mit Am^{241} dotierter Pinsel verwendet, der zur Reinigung von Schallplatten im Handel erhältlich ist /Zit1/. Die vom Pinsel emittierte α -Strahlung führt zum Abbau der Oberflächenaufladung und ermöglicht dadurch, die Staubpartikel mühelos abzustreifen und gleichzeitig Adsorption neuer Partikel zu verhindern.

Nach erfolgreichem Ansprengen des Kristalls auf dem Quarzglassubstrat konnten kleine Abweichungen von der Unterlage, etwa bedingt durch verbliebene Staubpartikel oder die hohen Deformationsspannungen am Rand der Kristallscheibe, sofort unter Verwendung von Neonlicht in Form von Newtonschen Ringen beobachtet werden. Nach wiederholten Versuchen, bei denen der Kristall mehrfach durch Aufheizen auf 100°C wieder vom Halter gelöst werden mußte, konnte der Kristall mit Ausnahme einer 5 mm breiten Zone am Rand und zweier kleiner, durch Staubkörner verursachter Stellen perfekt auf den Quarzglasblock aufgesprengt werden.

Um den Monochromator im Ultrahochvakuum justieren zu können, wurde eine einfache Mechanik entworfen, die sowohl

einen einfachen linearen Hub wie auch ein Schwenken des Kristalls innerhalb des Monochromators zuläßt (Abb. 2.4).

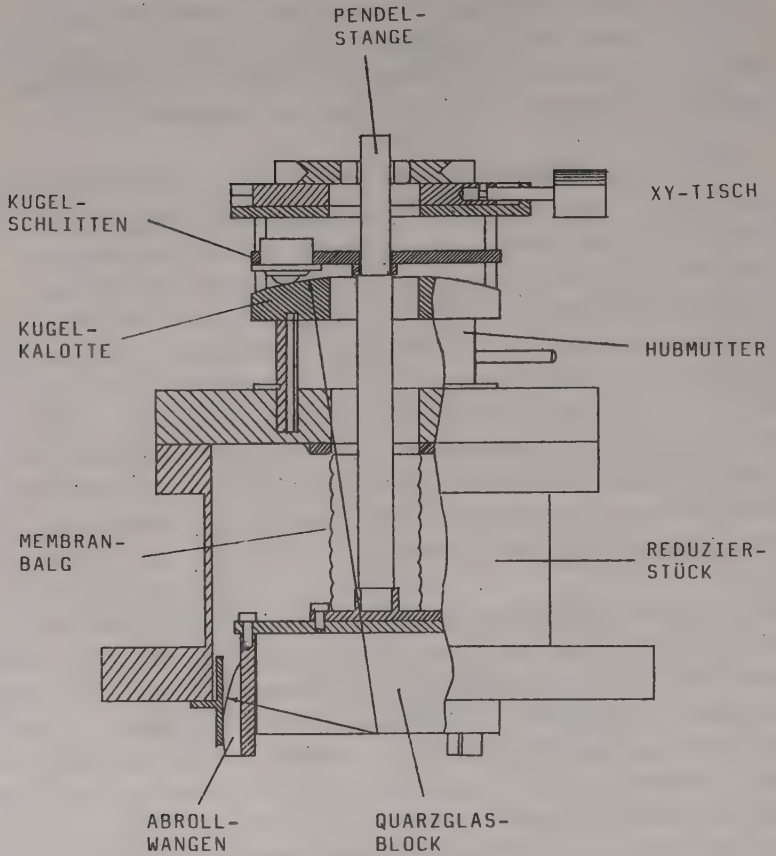


Abb. 2.4 Kristalljustierung

Um sicherzustellen, daß der sphärisch gebogene Kristall nur um seinen optischen Mittelpunkt schwenkt und sich dabei nicht aus der optischen Achse herausbewegt, ist der Kristallhalter über eine Pendelstange starr mit einem Schlitten verbunden, der über eine Kugelkalotte abrollt und über einen xy-Tisch geführt wird. Der lineare Hub erfolgt durch Höhenverstellung der Kugelkalotte mittels eines Gewindetribs, die Abdichtung gegen den Atmosphärendruck wird durch einen Edelstahlmembranbalg gewährleistet. Um bei schräger Einbaulage der Justierung ein Durchbiegen der Pendelstange zu vermeiden, wird das Gewicht des Kristallhalters über drei Abrollwangen abgefangen, die sowohl eine lineare Verschiebung wie auch nach Art eines Kugelgelenks ein Schwenken des Kristalls zulassen.

Nach Einbau des Kristalls in die Kammer kann der Monochromator noch unter Atmosphärendruck mit einer Lichtleiterlampe grob vorjustiert werden, da in der gewählten Anordnung die Braggreflexion mit dem optischen Strahlengang übereinstimmt. Da in gleicher Weise während der Messung die von der Probe emittierte niederenergetische UV-Strahlung auf den Photonen-detektor abgebildet werden würde, muß ein 20 μm starkes Aluminiumfenster als UV-Filter in den Strahlengang gelegt werden. Dieser Einbau erfolgt am günstigsten von der Meßkammerseite her, da das Fenster dann gleichzeitig als trennende Membran zwischen dem Meßkammervakuum und dem im allgemeinen schlechteren Druck in der Monochromatorkammer dienen kann.

2.2.3 Photonendetektor

Der Photonendetektor besteht aus einem mit CsJ bedampften Goldplättchen, vor dem im Abstand von 5 mm ein Channeltron hängt. Einfallende Röntgenquanten erzeugen via Photoeffekt

Elektronen, die von dem Channeltron zu meßbaren Impulsen verstärkt werden. Die Beschichtung mit CsJ erhöht dabei die Effizienz des Detektors gegenüber einer reinen Goldfolie um einen Faktor fünf. Zwischen Goldplättchen und Monochromator liegt eine Lochblende von 4 mm Durchmesser, die den Austrittsspalt des Monochromators definiert und genau wie das Goldplättchen elektrisch negativ gegen Erdpotential vorgespannt ist. Dadurch wird zum einen der Detektor gegen niederenergetische Sekundärelektronen aus dem Bereich der Kammer abgeschirmt, zum anderen werden die erzeugten Photoelektronen auf den auf Erdpotential liegenden Eingangstrichter des Channeltrons fokussiert.

2.2.4 Auflösung und Betriebsbedingungen

Die Auflösung des Gesamtsystems, bestehend aus Elektronenkanone, Monochromator und Photonendetektor, setzt sich zusammen aus der Energiebreite des anregenden Elektronenstrahls, aus der Breite des als Eintrittsspalt für den Monochromator fungierenden Brennflecks der Elektronen auf der Probe, aus den Abbildungsfehlern des Monochromators und der Größe der als Austrittsspalt dienenden Lochblende im Photonendetektor. Als obere Grenze für die Auflösung des Monochromators ergibt sich ein Idealwert von 0.2 eV /BBC75/, der auf den durch die verwendete Geometrie verursachten grundsätzlichen Abbildungsfehlern und der aufgrund der Bragg-Reflexion an der 10-10-Ebene erreichbaren intrinsischen Energieschärfe beruht. Fehler in der Halterung des Kristalls und eine ungenügende Fokussierung verschlechtern jedoch diesen Wert beträchtlich. Da der Monochromator im Energiebereich von 1500 eV eine Dispersion von 0.32 mm/eV /BBC75/ erwarten läßt, ist die Auflösung hauptsächlich durch die Größe des Eintritts- und Austrittsspalts gegeben, die bei der vorliegenden Geometrie auf einen Wert um 1 eV für die Auflösung

führt. Gegenüber diesem Wert ist die Energieunschärfe der Elektronenkanone von 0.2 - 0.3 eV zu vernachlässigen. BIS-Messungen an Fermikanten ergeben für das System eine Gesamtauflösung von 0.8 eV. Typische Zählraten lagen bei Messungen an den Seltenerddialuminiden bei 50 Imp/sek im Peak über 3 Imp/sek im Untergrund bei einem Kathodenstrom von 0.5 mA. Eine Verbesserung der Auflösung kann durch verbesserte Fokussierung der Elektronen auf der Probe, vor allem aber durch Verkleinerung des Austrittsspalts und der effektiv genutzten Fläche des Monochromatorkristalls erreicht werden. Jede Verbesserung der Auflösung geht aber unweigerlich auf Kosten der Zählraten, und der aus einer verbesserten Auflösung gezogene Vorteil kann den damit verbundenen erhöhten Meßaufwand z.Zt. nicht rechtfertigen.

3. YTTERBIUM-METALL

3.1 Oberflächenmikrostruktur aufgedampfter Ytterbium-Filme

Ein besonders geeigneter Kandidat zum Studium von Oberflächeneffekten ist das Ytterbium. Als reines Metall ist es zweiwertig, hat eine abgeschlossene 4f-Schale und zeigt deshalb im Photoemissionsendzustand ein leicht zu analysierendes Spin-Bahn-Doublett nahe der Fermikante. Verknüpft mit dieser Position nahe der Fermikante ist eine niedrige Auger-Rekombinationsrate, was wiederum zu sehr schmalen natürlichen Linienbreiten ($2\gamma = 0.2 \text{ eV}$) führt und zusammen mit einem hohen 4f-Photoionisationswirkungsquerschnitt im Bereich der HeII -Anregung (40.8 eV) Yb-Metall zu einem idealen Studienobjekt für eine Labormaschine macht. Mit Sauerstoff bildet Ytterbium ein dreiwertiges Oxid (Yb_2O_3), dessen 4f¹²-Endzustandsmultiplett erst 6 eV unterhalb der Fermikante beginnt und damit energetisch sauber von der 4f-Emission des reinen Metalls getrennt ist. Damit entfällt die Gefahr einer Überlagerung von Oberflächeneffekten mit Oxidlinien, die bei allen dreiwertigen Verbindungen gegeben ist und zu Verfälschungen der Ergebnisse führen kann. Darüber hinaus ist Ytterbium im Gegensatz zu Europium und den Erdalkalimetallen weitgehend beständig gegen Sauerstoff und wird als massives Metall weder von Luft noch von kaltem Wasser chemisch angegriffen /Gme74/.

Aufgrund dieser günstigen Eigenschaften wurde Ytterbium schon früh mit Photoemission untersucht. Die erste Beobachtung der Yb4f-Niveaus erfolgte schon 1970 von Brodén et al. /BHN70/ mit UPS, wobei eine Aufspaltung des 4f¹³-Endzustandsmultipletts von 1.3 eV festgestellt wurde. Zwei Jahre später beobachteten dieselben Autoren eine weitere Aufspaltung des Multipletts in zwei um 0.6 eV gegeneinander verschobene Doubletts /BHN72/, wobei das zusätzliche auftre-

tende, bei höheren Bindungsenergien liegende Doublett auf einen intrinsischen Energieverlust zurückgeführt wurde, verursacht durch Anregungen von Valenzelektronen in das unbesetzte Yb5d-Band. Alvarado et al. /ACG80/ interpretierten diese Struktur dagegen als Oberflächeneffekt, führten die Verschiebung aber auf Sauerstoffkontaminationen zurück, obwohl der Wert der Verschiebung gut mit der für Yb-Metall erwarteten Oberflächenrumpfniveaushift übereinstimmte /JMa80/. Grund für diese Zuordnung war die Beobachtung einer breiten Satellitenstruktur im Valenzbandspektrum bei 6-12 eV Bindungsenergie, die als Yb¹²-Endzustandsmultiplett und damit als Hinweis auf eine Oberflächenoxidation gewertet wurde. Wie in Kapitel 5 dieser Arbeit gezeigt wird (siehe auch /SLK82/), beruht dieser Satellit auf intrinsischen Plasmonanregungen, so daß dieses Argument entfällt. Der Oberflächencharakter des verschobenen Doubletts konnte von weiteren Autoren aus der Photonenenergieabhängigkeit der Linienintensitäten bewiesen werden (/TTS82/, /GBK82/), so daß heute keine ernsthaften Zweifel mehr daran bestehen, daß es sich bei dem beobachteten Phänomen um eine Oberflächenrumpfniveaushift handelt.

Abb. 3.1 zeigt ein typisches Photoemissionsspektrum eines im Ultrahochvakuum aufgedampften Yb-Films in der Region der 4f- und 5p-Emission, aufgenommen am Synchrotron in Madison/Wisconsin mit einer Anregungsenergie von 70 eV und einer totalen Auflösung von 0.2 eV. Aufgetragen sind wie in allen folgenden Spektren gemessene Zählraten über der Bindungsenergie relativ zur Fermikante. Man erkennt 1.2 eV unterhalb der Fermikante das scharfe 4f-Doublett der Bulkatome (Spin-Bahn-Aufspaltung 1.27 ± 0.02 eV) und, um 0.6 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, ein entsprechendes Doublett für die Oberflächenschicht. In qualitativer wie quantitativer Übereinstimmung zu den 4f-Niveaus zeigt auch das $5p_{3/2}$ -Rumpfniveau eine Aufspaltung in Bulk- und Oberflächenkomponenten, die jedoch wegen der erhöhten Linienbreite schlech-

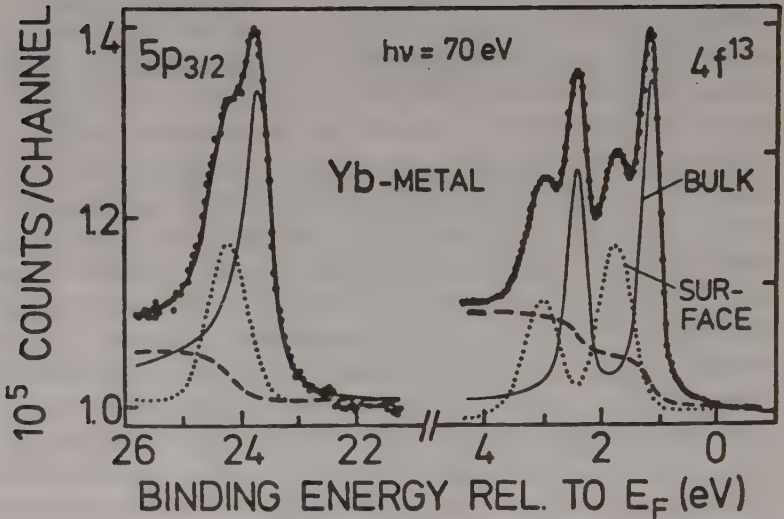


Abb. 3.1 Photoemissionsspektrum eines bei Zimmer-
temperatur aufgedampften Yb-Films;
punktiert der Beitrag der Oberfläche;
gestrichelt der Streuuntergrund

ter aufgelöst sind. Im Rahmen einer numerischen Analyse (durchgezogene Linie) lassen sich beide Spektren befriedigend beschreiben, wenn als Linienform für die Bulkkomponenten (durchgezogene Subspektren) Doniach-Šunjić-Kurven und für die Oberflächenkomponenten (punktierte Subspektren) Gauß-Profile angesetzt werden, beide überlagert von einem an die Bulklinien gekoppelten integralen Streuuntergrund (gestrichelt). Für die Oberfläche ergibt sich dabei die dreifache Linienbreite der Bulkniveaus, die Asymmetrie der Bulklinien ist gering ($\alpha = 0.08$) und das Intensitätsverhältnis $4f_{7/2} / 4f_{5/2}$ ergibt sich zu 0.65 ± 0.03 ,

Ergebnisse, die in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen /ACG80/.

Auffällig sind die große Linienbreite und das Gauß-Profil der Oberflächenkomponenten, die vermuten lassen, daß es sich nicht jeweils um einzelne Linien, sondern um eine Überlagerung mehrerer, nicht aufgelöster Komponenten handelt. Eine solche Annahme ist durchaus gerechtfertigt, da es sich bei einem aufgedampften Metallfilm um eine polykristalline Probe handelt, an deren Oberfläche Mikrokristallite mit unterschiedlichen Orientierungen vorliegen. Ytterbium kristallisiert bei Zimmertemperatur im kubischflächenzentrierten (fcc) Gitter. Damit ist die Koordination im Bulk gleich 12, und an der Oberfläche schwankt die Zahl nächster Nachbarn in Abhängigkeit von der Orientierung zwischen 9 und 7. Nun ist der SCS gegeben als eine Differenz von Kohäsionsenergien, die Kohäsionsenergien sind ihrerseits aber im Rahmen eines einfachen tight-binding-Modells proportional zur Bandbreite und damit bei Vernachlässigung von Gitterrelaxationen proportional zur Wurzel aus der Koordinationszahl /Gup81/.

Ist E_{COH}^M die Kohäsionsenergie bei einer Koordination M, so gilt folglich für eine beliebige Koordination N:

$$3.1) \quad E_{\text{COH}}^N = \sqrt{N/M} \cdot E_{\text{COH}}^M$$

Setzt man im Fall von Ytterbium für den Bulk $M = 12$, so ergibt sich für eine Oberfläche mit Koordination N gemäß Gleichung 1.23) und 1.9) ein SCS

$$\begin{aligned}
 3.2) \quad \Delta_C^N &= E_B^{\text{Obfl}} - E_B^{\text{Bulk}} \\
 &\approx \Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Obfl}} - E_{\text{II,III}}^{\text{Bulk}} \\
 &= (E_{\text{COH}}^{2+, \text{Obfl}} - E_{\text{COH}}^{3+, \text{Obfl}}) - (E_{\text{COH}}^{2+, \text{Bulk}} - E_{\text{COH}}^{3+, \text{Bulk}}) \\
 &= (E_{\text{COH}}^{3+, \text{Bulk}} - E_{\text{COH}}^{3+, \text{Obfl}}) - (E_{\text{COH}}^{2+, \text{Bulk}} - E_{\text{COH}}^{2+, \text{Obfl}}) \\
 &= (1 - \sqrt{N/12}) \cdot (E_{\text{COH}}^{3+, \text{Bulk}} - E_{\text{COH}}^{2+, \text{Bulk}})
 \end{aligned}$$

Für die Relation der Rumpfniveaushiftungen an Oberflächen mit verschiedener Koordination N und M gilt daher (/VHE80/, /HVe81/)

$$3.3) \quad \Delta_C^N = (1 - \sqrt{N/12}) / (1 - \sqrt{M/12}) \Delta_C^M$$

Ordnet man für Ytterbium-Metall der Koordination M = 9 einen Wert $\Delta_C^9 = 0.5$ eV zu /JoM80/, so erhält man daraus sofort $\Delta_C^8 = 0.68$ eV und $\Delta_C^7 = 0.88$ und damit insgesamt für die Oberflächenkomponente eine Substruktur, die am Rand der möglichen Auflösbarkeit liegt.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden am VG-ESCA -III-Labor-spektrometer temperaturabhängige Messungen mit HeII-Anregung bei einer totalen Auflösung von 0.1 eV vorgenommen. Durch Absenkung der Proben temperatur sollte eine mögliche Phononenverbreiterung weitgehend unterdrückt und die intrinsische Auflösung damit verbessert werden. Das Experiment wurde bei einem Basisdruck von $4 \cdot 10^{-10}$ Torr durchgeführt. Der Probenhalter wurde jeweils auf eine konstante Temperatur zwischen 10 und 300 K gebracht und in der Probenpräparationskammer mit hochreinem (99,99 %) Ytterbium bedampft. Die Yb-Probe befand sich dazu in einem feinmaschigen Wolframnetz und wurde elektrisch aufgeheizt. Typische Aufdampfzeiten lagen bei 100 Å/sek, die Aufdampfdauer bei 10 sek. Dabei stieg der Druck in der

Präparationskammer jeweils auf $2 \cdot 10^{-8}$ Torr an. Anschließend wurden in gekühltem Zustand die Messungen durchgeführt. Um Adsorbatverunreinigungen zu vermeiden, wurde diese Prozedur in Abständen von 10 Minuten wiederholt, insgesamt 5- bis 10mal für jedes Spektrum. Eine Überprüfung der O2p-Emission mit UPS und der O1s-Region mit XPS ergab keinerlei Hinweise auf Oxidkontaminationen. Zur Überprüfung wurden entsprechende Messungen für die Temperaturen von 40 und 300 K am Synchrotron der Universität von Wisconsin/Madison mit 40 eV Anregungsenergie wiederholt und kein Unterschied zu den Ergebnissen der Laborexperimente festgestellt /SLR83/.

Eine Auswahl charakteristischer Spektren ist in Abb. 3.2 zusammengestellt. Auffällig ist eine starke Zunahme des SCS (0.5 eV auf 0,9 eV) mit fallender Substrattemperatur, bei einigen Spektren (z.B. bei 96 K) verbunden mit einer deutlichen Substruktur. Die Form des Spektrums ist dabei ausschließlich abhängig von der Substrattemperatur während des Aufdampfvorgangs. Proben, die bei 300 K aufgedampft wurden, zeigten auch bei Abkühlung auf 90 K noch die für 300 K typische Spektralform. Umgekehrt konnte die Form des Spektrums eines bei 96 K aufgedampften Yb-Films auch durch Aufheizen des Substrats auf 220 K nicht geändert werden. Abhängigkeiten vom Typ und der Beschaffenheit des Substrats konnten nicht festgestellt werden. Auf Glas, Kupfer, Tantal oder Edelstahl aufgedampfte Filme ergaben bei gleicher Temperatur identische Spektren, nur bei dünnen Filmen (1000 Å) auf poliertem Edelstahl verringerte sich bei 300 K der SCS von 0.6 auf 0.5 eV. Interessant ist der Vergleich mit massiven, gefeilten Proben: Hier ist die Spektralform temperaturunabhängig und entspricht dem Spektrum eines bei 200 K aufgedampften Films, wobei bei niedrigen Temperaturen schwach Substrukturen hervortreten.

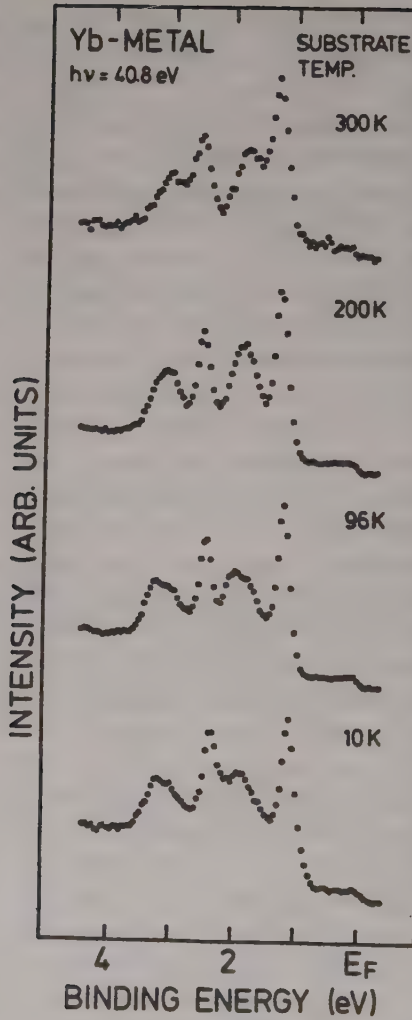


Abb. 3.2 Valenzbandspektren aufgedampfter Yb-Filme in Abhängigkeit von der Substrattemperatur beim Aufdampfen.

Diese Substrukturen treten bei allen Spektren, sofern sie aufgelöst sind, sowohl bei der $4f_{7/2}$ - wie auch der $4f_{5/2}$ -Komponente im gleichen Abstand zur Bulklinie auf. Diese relativen Positionen ergeben sich zu 0.51 ± 0.08 eV, 0.67 ± 0.05 eV und 0.86 ± 0.05 eV in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für die Koordinationen 9-7 theoretisch erwarteten Werten von 0.5, 0.68 und 0.88 eV. Diese gute Übereinstimmung legt nahe, die beobachtete Schwerpunktsverschiebung der Oberflächenkomponenten auf eine Variation der relativen Intensitäten der zugrunde liegenden Substrukturen zurückzuführen, wobei diese Intensitätsvariationen nur von der Substrattemperatur und damit von der Dynamik des Aufdampfprozesses abhängen.

Um eine mehr quantitative Beschreibung des Phänomens zu bekommen, wurden insgesamt 15 Spektren einer numerischen Analyse (least squares fit) unterzogen, deren Grundlage die Gültigkeit von Gleichung 3.3 für die Koordinationsabhängigkeit des SCS bildet. Um die einzelnen Fits untereinander zu korrelieren, die Zahl freier Parameter einzuschränken und damit zu konsistenten Ergebnissen zu kommen, wurden der Analyse folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- 1) Die Position der einzelnen Spin-Bahn-Doublets, die Spin-Bahn-Aufspaltung, das Intensitätsverhältnis $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ und die Linienform sind bei allen Fits und für alle Spektren gleich.
- 2) Die Koordinationsabhängigkeit des SCS gehorcht Gleichung 3.3.
- 3) Die Spin-Bahn-Aufspaltung und das Verhältnis $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ sind für Oberfläche und Bulk identisch, da es sich hierbei um atomare Größen handelt.
- 4) Die Linienform ist unabhängig von der Koordination für alle Linien gleich und wird als Lorentzkurve festgelegt. Die Wahl der Lorentzkurve als symmetrischer Grenzfall der Doniach-Šunjić-Linienform scheint zulässig, da man

bei Ytterbium als Halbmetall ähnlich wie bei Halbleitern und Isolatoren eine schwache Asymmetrie erwarten kann, bedingt durch eine niedrige Anregungswahrscheinlichkeit von Elektronenlochpaaren.

- 5) Die Linienbreiten sind infolge von Phononenverbreiterungen temperaturabhängig und für Bulk und Oberfläche verschieden. Zwischen verschiedenen Oberflächenkoordinationen wird jedoch mangels theoretischer Grundlagen nicht unterschieden.
- 6) Der integrale Streuuntergrund ist ausschließlich an die Bulkemission gekoppelt.

Das Ergebnis der Fitprozedur ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die unterhalb der Spektren dargestellten Subspektren entsprechen den Beiträgen der unterschiedlichen Koordinationen, zunehmend dunklere Schattierung entspricht dabei abnehmender Koordination. Der integrale Streuuntergrund ist als punktierte Linie eingetragen. Wie man sieht, beschreibt das Modell die Spektren ausgezeichnet. Als Spin-Bahn-Aufspaltung erhält man in Übereinstimmung mit der Literatur einen Wert von 1.27 ± 0.01 eV, für das Verhältnis $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ einen Wert von 0.61 ± 0.02 und für den SCS bei Koordination 9 einen Wert von 0.49 ± 0.02 eV, der sehr gut mit dem von Johansson und Mårtensson /JMa80/ für Yb-Metall vorausgesagten Wert von 0.5 eV übereinstimmt. Die Breite der einzelnen Oberflächenkomponenten ist um einen Faktor von 1.6 ± 0.4 größer als die Breite der Bulklinien. Der relativ große Fehler beruht hierbei auf dem Ansatz, allen Oberflächenkomponenten unabhängig von der Koordination die gleiche Linienbreite zuzuschreiben. So arbeitet man mit einem Mittelwert, der je nach Dominanz der einen oder anderen Komponente variieren kann. Dabei erscheint eine größere Linienbreite für die Oberfläche durchaus angemessen, wenn man unterschiedliche Gitterrelaxationen, eine gegenüber dem Bulk erhöhte Beweglichkeit der Ionen und asymmetrische Kristallfeldeffekte berücksichtigt.

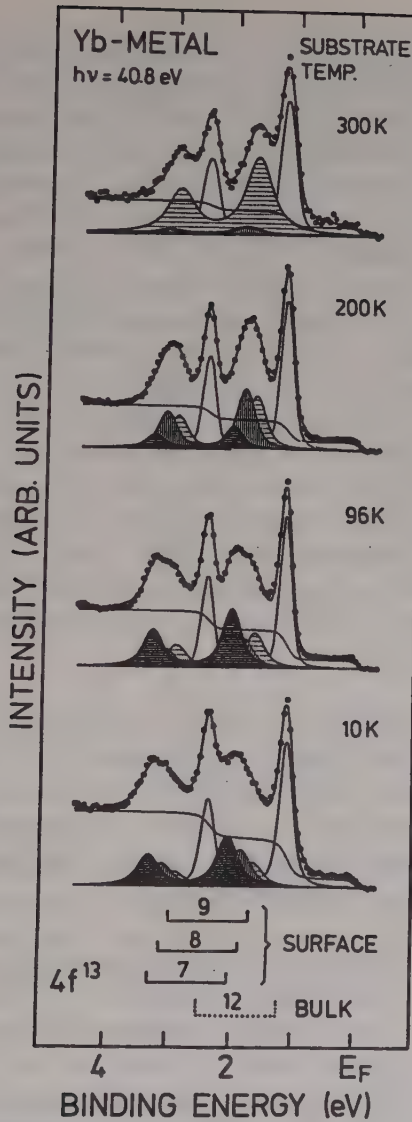


Abb. 3.3 Beiträge unterschiedlicher Koordination im Oberflächensignal. Zunehmend dunklere Schattierung entspricht abnehmender Koordination

Bei Betrachtung von Abb. 3.3 ergeben sich als Resultat der Datenanalyse folgende Beobachtungen: Bei 300 K dominiert klar die Koordination 9, der aufgedampfte Yb-Film präsentiert dem Beobachter also eine dichtgepackte 111-Oberfläche. Bei leichter Absenkung der Substrattemperatur erhöht sich dramatisch der Anteil der Koordination 8, was einer offeneren Oberfläche bzw. dem Auftreten von Stufen und Inseln auf einer dichtgepackten 111-Oberfläche entspricht. Bei sehr tiefen Temperaturen schließlich dominiert die Koordination 7, was einer sehr offenen Oberfläche entspricht und eventuell auf eine rein statistische Anordnung der Oberflächenatome hinweist. Gleichzeitig nimmt mit fallender Substrattemperatur der Streuuntergrund systematisch zu, was als Hinweis auf eine abnehmende strukturelle Ordnung des Metallfilms gewertet werden kann. Die relative Häufigkeit der Koordinationen 9 und 7 ist in Abb. 3.4 noch einmal als Funktion der Substrattemperatur aufgetragen, wobei Kreise aufgedampfte Filme, Quadrate gefeilte massive Proben symbolisieren.

Während für aufgedampfte Filme im betrachteten Temperaturintervall eine fast lineare Abhängigkeit der Koordination von der Temperatur beobachtet werden kann, ist das Verhältnis der Koordinationen für gefeilte Probenoberflächen temperaturunabhängig und entspricht damit der statistischen Orientierung der Mikrokristallite.

Da bei den aufgedampften Filmen die Substrattemperatur beim Aufdampfprozeß ausschlaggebend für die Form des Spektrums ist, spiegelt die beobachtete Temperaturabhängigkeit die Dynamik des Wachstumsprozesses wider. Bei 300 K ist die Mobilität der auftreffenden Yb-Atome offensichtlich so groß, daß sie sich nach Art eines Oberflächengases auf der Oberfläche frei bewegen können und erst auf Plätzen mit erhöhter Bindungsenergie eingefroren werden /Cho69/. Bei sinkender Substrattemperatur wird die kinetische Ener-

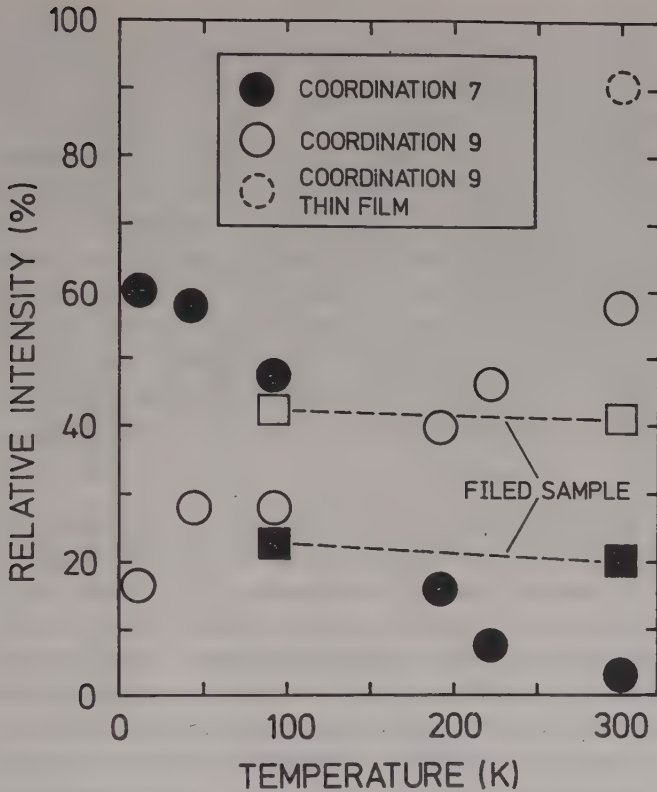


Abb. 3.4 Koordinationsverteilung an der Oberfläche von Yb-Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Kreise symbolisieren aufgedampfte Filme, Quadrate gefeilte Proben.

gie der auftreffenden Atome schneller an die Umgebung abgegeben, die Mobilität nimmt ab, und es kommt auch auf dichtgepackten 111-Flächen zu Inselbildungen. Bei sehr tiefen Temperaturen schließlich wird das ankommende Atom am Ort des Auftreffens eingefroren, die Mobilität geht

fast völlig verloren, und es bildet sich ein schlecht kristallisierter, vielleicht amorpher Festkörper. Es ist interessant, dieses anschauliche, auf den Ergebnissen der Photoemission beruhende Modell mit Strukturuntersuchungen zu vergleichen, die mit Röntgendiffraktion und Elektronenmikroskopie an aufgedampften Yb-Filmen durchgeführt wurden /BVG70/: Liegen bei Zimmertemperaturen noch relativ große Kristallite mit deutlicher Textur vor, so nimmt die Größe der Kristallite mit fallender Substrattemperatur rasch ab, und Filme, die unterhalb von 150 K aufgedampft wurden, zeigen bereits ein weitgehend amorphes Verhalten. Unterhalb von 14 K tritt schließlich eine glasartige Phase auf /KMS76/.

Man ist also mit Hilfe der Photoemission in der Lage, unmittelbar Einblick in die Mikrostruktur der Oberfläche zu nehmen. Es wird in Zukunft interessant sein, diese Möglichkeit zur Untersuchung von Kristallwachstum und Epitaxie in Abhängigkeit von Substrat, Aufdampftrate, Filmdicke und Temperprozessen zu nutzen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen aber auch, daß Photoemissionsdaten von aufgedampften Metallfilmen mit Vorsicht zu behandeln sind, da die auftretenden Oberflächeneffekte stark von den jeweiligen Aufdampfbedingungen abhängen. Die oft geschmähte Feiltechnik hat dagegen den Vorteil, ungeachtet der äußeren Umstände statistische Mittelwerte zu liefern. Bei der theoretischen Auswertung darf man jedoch nicht übersehen, daß es sich nur um Mittelwerte handelt.

3.2 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß sich die Koordinationsabhängigkeit der Oberflächenrumpfniveaushiftung für Ytterbium-Metall ausgezeichnet in einem einfachen tight binding-Modell beschreiben läßt. Die praktische An-

wendung dieser Tatsache macht die Photoemission zu einer idealen Untersuchungsmethode für die Mikrostruktur von Oberflächen. Auf diese Weise konnte die Oberflächenbeschaffenheit aufgedampfter Ytterbiumfilme in Abhängigkeit von der Substrattemperatur studiert werden, woraus sich Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit von Wachstumsprozessen ergaben. Dabei zeigte es sich, daß bei Zimmertemperatur aufgedampfte Yb-Filme dichtgepackte 111-Oberflächen mit Koordination 9 bilden. Mit abnehmender Substrattemperatur tritt diese Koordination zugunsten der Koordinationen 8 und 7 zurück, was mit dem Auftreten von Stufen und Inseln erklärt werden kann und einen Hinweis auf eine verringerte Mobilität der auftreffenden Ytterbiumatome gibt. Bei einer Substrattemperatur von 10 K schließlich dominiert die Koordination 7, was einer ungeordneten Oberflächenstruktur entspricht und mit dem Auftreten einer glasartigen Phase korreliert werden kann.

4. DIALUMINIDE SCHWERER SELTENER ERDEN

4.1 Photoemissionsspektren

Die Betrachtung von Oberflächeneffekten in Verbindungen ist gegenüber den reinen Elementen naturgemäß erschwert, da man es nun anstelle einer Atomsorte mit zwei oder mehr verschiedenen zu tun hat und damit zusätzlich Probleme der chemischen Bindung und der strukturellen Anordnung ins Spiel kommen. Gegenüber den reinen Metallen ändert sich die Kohäsionsenergie um den Wert der jeweiligen Bildungswärme ΔH , was unmittelbar Auswirkungen auf die Stabilität der 4f-Konfiguration, sprich Wertigkeit des Seltenerdions und die Größe der Oberflächenrumpfniveaushiftungen hat. Aus struktureller Sicht ergibt sich die Möglichkeit, daß Ionen aus der zweiten Oberflächenschicht, die von Ionen des Verbindungspartners gegen das Vakuum abgeschirmt werden, ebenfalls Oberflächeneffekten unterliegen. Darüber hinaus entsteht das Problem, daß sich an der Oberfläche durch strukturelle Umordnung oder Oberflächensegregation die Stöchiometrie der Verbindung ändert, was von höchstem physikalisch-chemischen Interesse ist, die experimentelle und theoretische Behandlung des Gebiets aber erschwert. Man benötigt daher für eine systematische Untersuchung ein möglichst einfaches System, und ein solches findet man zum Beispiel in den Dialuminiden der Seltenen Erden.

In dieser Klasse binärer Verbindungen, die in der kubischen MgCu_2 -Laves-Phase kristallisieren und deren Gitterparameter über die ganze Serie nur wenig variieren, treten die SE wie in den reinen Metallen in der Regel dreiwertig auf [Bus79]. Ausnahmen bilden nur wieder Europium und Ytterbium, wobei EuAl_2 ein zweiwertiges, YbAl_2 ein homogen gemischtvalentes System darstellt [PBM81]. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Dialuminide der schweren SE Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm und Lu, die mit Ausnahme von EuAl_2 als polykristalline

Proben vorlagen, während für EuAl_2 ein Einkristall verwendet werden konnte. Um zusätzliche Schwierigkeiten mit gemischtvalenten Systemen zu vermeiden, und da ohnehin bereits Photoemissionsuntersuchungen an YbAl_2 vorlagen /KRE82/, wurde zusätzlich als stabil zweiwertiges Ytterbiumsystem YbZn_2 /Bus79/ in die Systematik mit einbezogen. Sowohl die Dialuminide wie auch YbZn_2 lassen sich problemlos im Lichtbogen unter Ar-Atmosphäre herstellen und bieten für die Photoemissionsspektroskopie den Vorteil, daß die vom Verbindungspartner eingeführten sp-Valenzbänder einen vernachlässigbaren Photoelektronenwirkungsquerschnitt haben und das Spektrum daher ausschließlich von den 4f- und 5d-Niveaus der Seltenen Erden beherrscht wird.

Abb. 4.1 und 4.2 zeigen Photoemissionsspektren der 4f- und $5p_{3/2}$ -Region von LuAl_2 und Lu-Metall bzw. von YbZn_2 und reinem Yb, aufgenommen am Synchrotron der Universität von Wisconsin/Madison mit einer Anregungsenergie $h\nu = 70$ eV und einer Auflösung von 0.2 eV. Da dreiwertiges Lutetium und zweiwertiges Ytterbium jeweils eine $4f^{14}$ -Konfiguration besitzen, bestehen die Endzustandsmultipletts in beiden Fällen aus einfachen $4f^{13}$ -Spin-Bahn-Doubletts, aufgespalten in eine scharfe und intensive Bulk-Komponente und, verschoben zu höheren Bindungsenergien, eine breite Oberflächenkomponente. Wie im Fall des reinen Ytterbiums lassen sich die Spektren jeweils befriedigend beschreiben durch ein Doniach-Šunjić-Liniendoublett für den Bulk (durchgezogene Subspektren), überlagert mit einem integralen Streuuntergrund (gestrichelt) und einem Gauß-Doublett für die Oberflächenkomponente (punktiert). Gleiches gilt für die $5p_{3/2}$ -Rumpfniveauspektren, die sich im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit sowohl qualitativ wie quantitativ völlig analog zu den 4f-Linien verhalten.

Bereits eine oberflächliche Betrachtung der Spektren führt zu einem überraschenden Ergebnis: Während sich bei den dreiwertigen Lutetium-Systemen, abgesehen von einem höheren Streu-

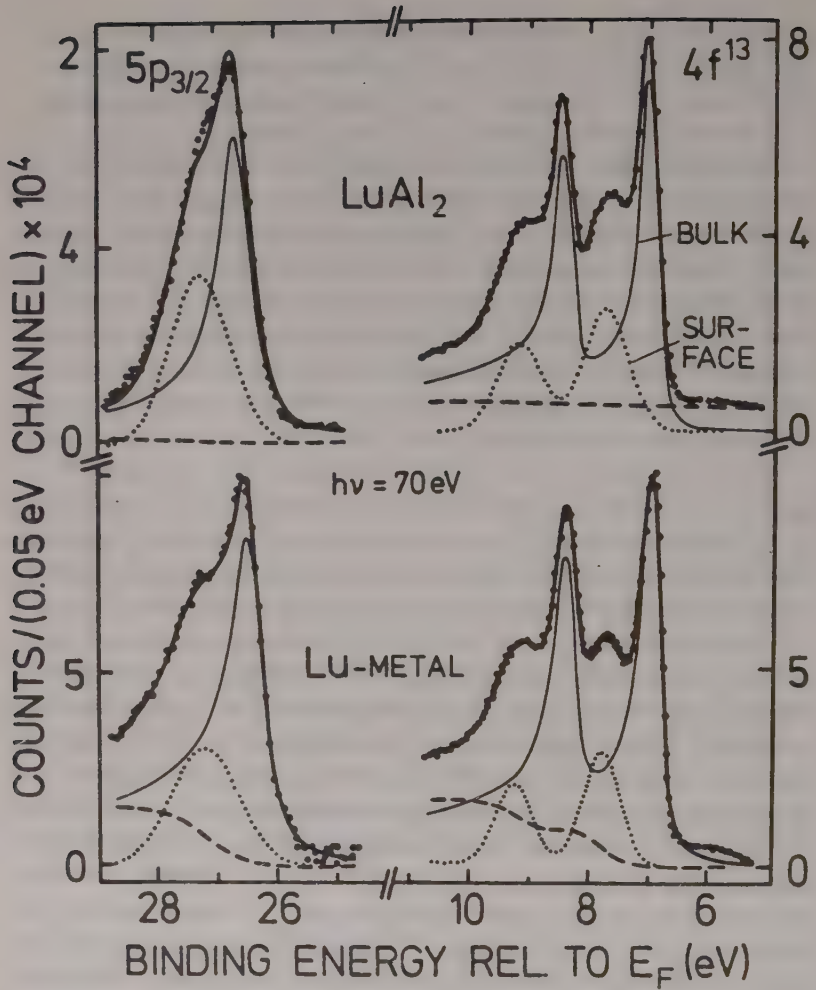


Abb. 4.1 Photoemissionsspektren von LuAl_2 und Lu-Metall. Punktiert der Oberflächenbeitrag, gestrichelt der Streuuntergrund.

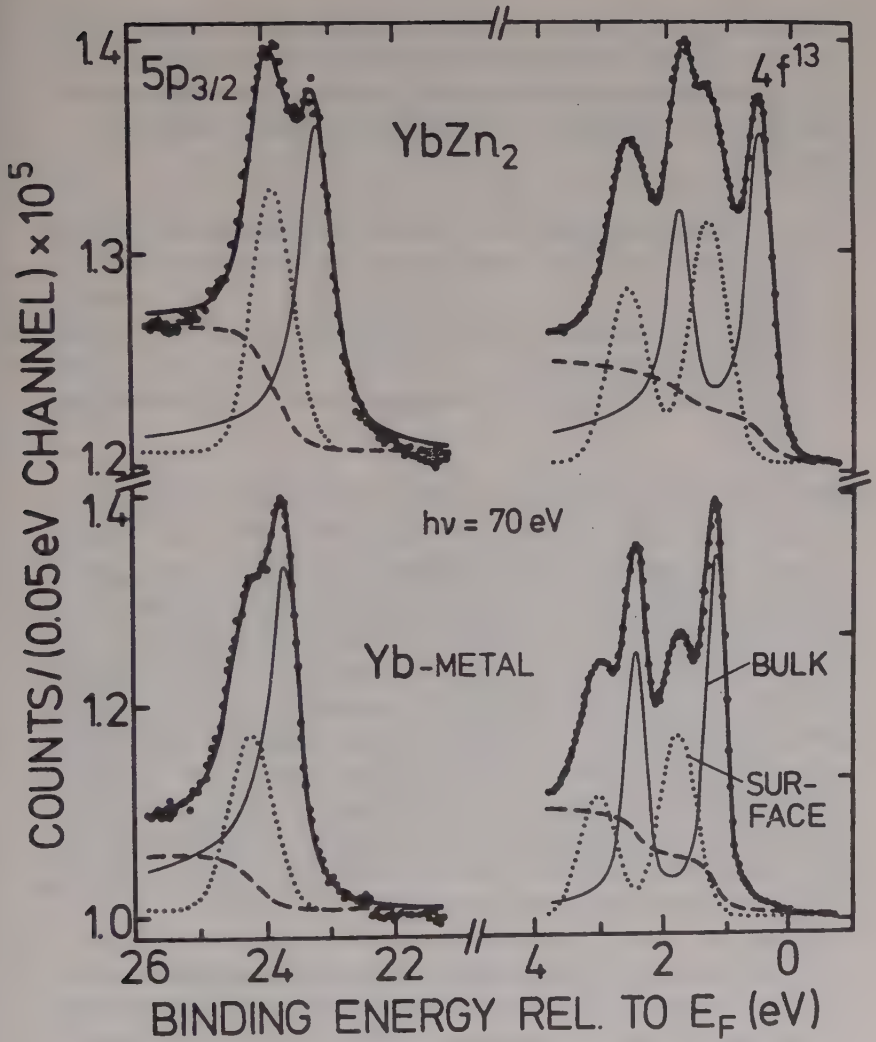


Abb. 4.2 Photoemissionsspektren von YbZn₂ und Yb-Metall. Punktisiert der Oberflächenbeitrag, gestrichelt der Streuuntergrund

untergrund bei Lu-Metall, keine nennenswerten qualitativen oder quantitativen Unterschiede zwischen den Spektren des reinen Metalls und denen der Verbindung ergeben, macht man bei den zweiwertigen Yb-Systemen folgende drei Beobachtungen:

- 1) Die Bulk-Komponenten sind in der Verbindung gegenüber dem reinen Metall zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben.
- 2) Die Oberflächenrumpfniveaushiftung ist in der Verbindung deutlich größer.
- 3) Die Intensität der Oberflächenkomponente ist wesentlich höher.

Ein ganz analoges Verhalten ergibt sich beim Vergleich des dreiwertigen GdAl_2 mit zweiwertigem EuAl_2 : Abb. 4.3 zeigt Photoemissionsspektren der 4f-Region von GdAl_2 , EuAl_2 und Eu-Metall, aufgenommen mit dem gleichen Spektrometer bei einer Photonenenergie von 70 eV. Sowohl Gadolinium wie auch Europium zeigen ein $4f^6$ -Endzustandsmultiplett, aufgespalten in Bulk- und Oberflächenkomponenten, wobei letztere deutlich breiter und zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Analog zu Ytterbium und Lutetium lassen sich die einzelnen Spektren ausgezeichnet beschreiben, wenn die Bulk-Multipletts durch Überlagerung von Doniach-Šunjić- und die Oberflächen-Multipletts durch entsprechende Gauß-Linien beschrieben werden und ein integraler Streuuntergrund abschließend an die Bulklinien gekoppelt wird. Analog zum YbZn_2 haben in EuAl_2 die Oberflächenrumpfniveaushiftung und die Intensität des Oberflächensignals im Vergleich zum reinen Metall stark zugenommen, während man parallel dazu eine Verschiebung des Bulk-Multipletts zur Fermikante beobachtet. Ein Vergleich des GdAl_2 -Spektrums mit entsprechenden Spektren von Gd-Metall /Ger82/ ergeben dagegen keine nennenswerten Unterschiede.

Tabelle 4.1

	E_B^{Bulk}	[eV]	E_B^{Obfl}	[eV]	ΔS^{Bulk}	[eV]	ΔS^{Obfl}	[eV]
EuAl ₂	0.45	$\pm$ 0.05	1.80	$\pm$ 0.05	1.00	$\pm$ 0.07	0.30	$\pm$ 0.07
GdAl ₂	7.35	"	8.15		0.20		-0.10	
TbAl ₂	2.10	"	2.85		0.10		-0.05	
DyAl ₂	3.75	"	4.50		0.15		-0.05	
TmAl ₂	4.45	"	5.20		0.10		0.05	
VbZn ₂	0.50	"	1.35		0.60		0.40	
LuAl ₂	6.75	"	7.75		0.20		0.05	

In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Bindungsenergien E_B für die Bulk- und Oberflächenkomponenten der untersuchten Verbindungen sowie die resultierenden chemischen Verschiebungen ΔS gegenüber den entsprechenden Werten der reinen Metalle zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich dabei jeweils auf die Multipllettkomponente mit der niedrigsten Bindungsenergie. Bei Werten für die reinen Metalle Gd, Tb, Dy und Tm wurde auf Literatur /Ger82/ zurückgegriffen. Die selbst für die reinen Metalle Eu, Yb und Lu gemessenen Bindungsenergien stimmen mit der Literatur überein.

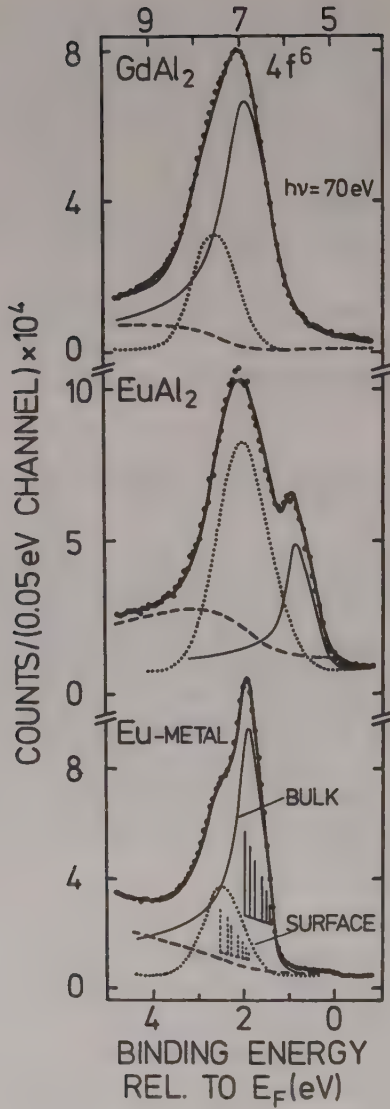


Abb. 4.3 Valenzbandspektren von GdAl_2 , EuAl_2 und Eu-Metall. Punktiert der Oberflächenbeitrag, gestrichelt der Streuuntergrund.

4.2 Chemische Verschiebung

In Abb. 4.4 ist die chemische Verschiebung an der Oberfläche gegenüber dem entsprechenden Bulkwert aufgetragen, wobei zusätzlich die zweiwertigen Verbindungen EuPd und EuPd_2 /MGP82/ sowie die gemischtvalenten Systeme YbAl_2 /KRE82/ und EuPd_2Si_2 /SMR82/ in das Diagramm mit aufgenommen wurden.

Dabei zeigt sich, daß zum einen ein näherungsweise linearer Zusammenhang besteht zwischen der chemischen Verschiebung der Oberflächen- und Bulk-Komponenten /MGP82/,

$$\Delta S^{\text{Obfl}} \approx 0.7 \cdot \Delta S^{\text{Bulk}}$$

und daß sich im Rahmen des Diagramms die untersuchten Systeme in zwei Gruppen gliedern lassen, nämlich dreiwertige Verbindungen mit relativ kleinen und zwei- oder gemischtvalente Systeme mit wesentlich größeren chemischen Verschiebungen.

Eine lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen in Oberfläche und Bulk kann durchaus erwartet werden, da die chemische Verschiebung direkt mit der Differenz von Kohäsionsenergien korreliert ist und Kohäsionsenergien erfahrungsgemäß an der Oberfläche um einen Faktor 0.8 gegenüber dem Bulk reduziert sind. Nach Gleichung 1.12 gilt:

$$4.1a) \quad \Delta S^{2+} = (\Delta H^{2+} - \Delta H^{3+}) + E_{\text{imp}}^{3+, \text{Met}} - E_{\text{imp}}^{3+, \text{Verb}}$$

$$4.1b) \quad \Delta S^{3+} = (\Delta H^{3+} - \Delta H^{4+}) + E_{\text{imp}}^{4+, \text{Met}} - E_{\text{imp}}^{4+, \text{Verb}}$$

Man erhält somit zunächst als interessantes Resultat aus den Photoemissionsmessungen, daß Bildungswärmen und Lösungsenthalpien an der Oberfläche von Festkörpern formal auf etwa 70 % der Bulk-Werte reduziert sind. Im weiteren kann die abgeleitete Beziehung auch quantitativ ausgewertet werden. Der

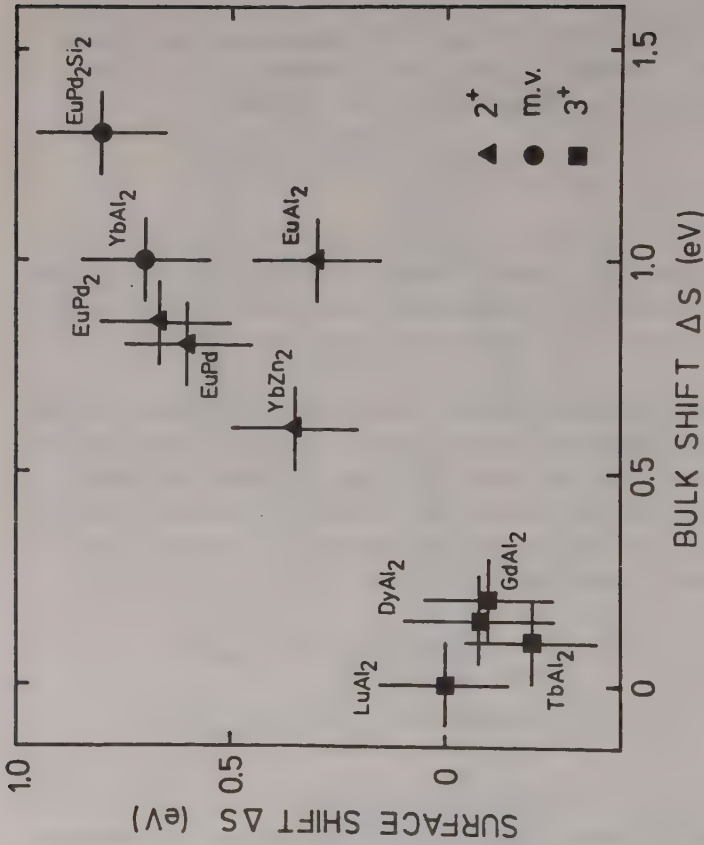


Abb. 4.4 Korrelation der chemischen Verschiebung im Bulk und an der Oberfläche von SE-Systemen

erste Term in Gleichung 4.1 ist eine Differenz von Bildungswärmen im Anfangs- und Endzustand, die sich direkt im Rahmen des semiempirischen Miedema-Schemas abschätzen läßt. Substituiert man ein formal vierwertiges Selten-erdion durch Hafnium, so erhält man für die Differenz der Bildungswärmen eines drei- und eines vierwertigen Dialuminids - 0.5 eV, für die Differenz von zwei- und dreiwertigen Dialuminiden /MBN79/ und Palladiumverbindungen /Mie76B/ jedoch Werte der Größenordnung $\sim + 1$ eV. Der auffällige Wechsel im Vorzeichen spiegelt dabei die Tatsache wider, daß intermetallische Aluminiumverbindungen mit dreiwertigen Elementen die größte (negative!) Bildungswärme ergeben, ein Ergebnis, das bei der in diesem Fall vorliegenden elektronischen Ähnlichkeit dieser Elemente mit dem ebenfalls dreiwertigen Aluminium auch anschaulich plausibel ist. Für dreiwertige SE-Verbindungen mit Übergangsmetallen der Platingruppe ergeben sich aus dem Miedema-Schema ebenfalls negative Werte für die Differenz der Bildungswärmen, was zeigt, daß auch dort dreiwertige Metalle stabilere Bindungen eingehen als vierwertige.

Der zweite Term in Gleichung 4.1 stellt die Lösungswärme eines $n+1$ -wertigen Ions in der Matrix n -wertiger Ionen dar und läßt sich ebenfalls im Rahmen des Miedema-Schemas abschätzen. Extrapoliert man Miedemas Formel auf unendliche Verdünnung des einen Verbindungspartners und substituiert die zweiwertige SE durch Strontium, die dreiwertige SE durch Ytterbium und die formal vierwertige durch Hafnium, so erhält man sowohl für die Lösungsenthalpie eines dreiwertigen Ions in zweiwertiger Matrix wie auch für die Lösungswärme eines vierwertigen Ions in dreiwertiger Matrix einen Wert von + 0.5 eV.

Der letzte Term in Gleichung 4.1 beschreibt die Lösungswärme eines Moleküls mit einem $n+1$ -wertigen SE-Ions in der Matrix

von Molekülen auf der Basis n-wertiger SE-Ionen. Da ein solcher Lösungsprozeß immer von einer lokalen Gitterdeformation begleitet ist, muß dieser Term generell ein positives Vorzeichen haben. Weiter sollte er kleiner sein als die Lösungswärme des angeregten Ions im reinen Metall, da ein Teil der durch die Valenzänderung des Ions bewirkte Volumenänderung von den Aluminium-Nachbarn kompensiert und der betreffende Energiebetrag bereits bei den Bildungswärmen berücksichtigt wird. Für sehr kleine Lösungsenthalpien zumindest im Fall der Dialuminide spricht auch die gute Mischbarkeit der Verbindungen untereinander, so die Löslichkeit von zweiwertigem EuAl_2 in dreiwertigem LaAl_2 /SLa79/. Nimmt man ferner an, daß im Falle eines homogen gemischt-valenten Systems das 4f-Niveau der zweiwertigen Konfiguration unmittelbar an der Fermikante liegt, so ist die im Photoemissionsspektrum solcher Substanzen generell gefundene 4f-Bindungsenergie von ~ 0.2 eV ein direktes Maß für die Lösungswärme und bestätigt bez. der Größe die Richtigkeit der oben angestellten Überlegungen.

Vernachlässigt man den dritten Term gegenüber den beiden ersten, so ergibt sich für zweiwertige Systeme eine chemische Verschiebung von $\Delta S^{2+} \approx 1.0 + 0.5 = 1.5$ eV und für dreiwertige Systeme eine Verschiebung von $\Delta S^{3+} \approx -0.5 + 0.5 = 0.0$ eV, womit das experimentell gefundene Verhalten der chemischen Verschiebungen qualitativ richtig wiedergegeben wird. Einer quantitativ korrekten Beschreibung stehen allerdings nicht nur die mangelnde Berücksichtigung der Lösungswärmen, sondern zusätzlich beträchtliche Fehler bei Berechnung der Bildungswärmen im Wege. So sind die aus dem Miedema-Schema für YbAl_2 und EuAl_2 abgeleiteten Bildungsenthalpiendifferenzen zwischen der zwei- und dreiwertigen Verbindung mit 0.95 eV bzw. 1.05 eV beide größer als die 4f-Stabilisierungsenergie im reinen zweiwertigen Metall (0.5 eV bzw. 1.0 eV), so daß nach Maßgabe der Theorie beide Verbindungen dreiwertig sein sollten, was der experimentellen Erfahrung klar widerspricht

und zeigt, daß das Miedema-Schema bei Anwendung auf Verbindungen mit Hauptgruppenelementen noch sehr unzuverlässig ist.

4.3 Stabilitätsdiagramm

Das Versagen des Miedema-Schemas bei zweiwertigen Dialuminiden ist bedauerlich, da es mit Hilfe der Bildungsenthalpiendifferenzen möglich wäre, aus Johanssons Stabilitätsdiagramm der zweiwertigen Konfiguration für reine Metalle ein entsprechendes Diagramm für die Verbindung abzuleiten, wodurch sich Bindungsenergieverschiebungen und (Oberflächen-)Valenzübergänge voraussagen ließen.

Man kann jedoch auch direkt Photoemissionsdaten heranziehen, um ein solches Stabilitätsdiagramm zu konstruieren. Ein solches Verfahren wurde erstmals von Mårtensson et al. /MRP82A/ auf die SE-Monochalkogenide angewandt und konnte dort richtig einen Oberflächenvalenzübergang in TmS voraussagen. Vernachlässigt man die Lösungswärmen $E_{\text{imp}}^{\text{Verb}}$, so sind die gemessenen Bulk- und Oberflächenbindungsenergien zweiwertiger Konfigurationen identisch mit den Stabilisierungsenergien $\Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Verb}}$ im Bulk und an der Oberfläche. Trägt man die Meßwerte für EuAl_2 und YbAl_2 /KRE82/ in Johanssons Stabilitätsdiagramm ein und interpoliert linear zwischen den entsprechenden Bulk- und Oberflächenwerten, so erhält man für die ganze Serie näherungsweise zwei Nulllinien für die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration in Bulk und Oberfläche (Abb. 4.5).

Die Anwendbarkeit des Verfahrens läßt sich überprüfen, indem man zunächst die sich aus dem Diagramm ergebenden Stabilitätswerte für die dreiwertigen Dialuminide mit den Ergebnissen von BIS-Messungen vergleicht. Abb. 4.6 zeigt entsprechende

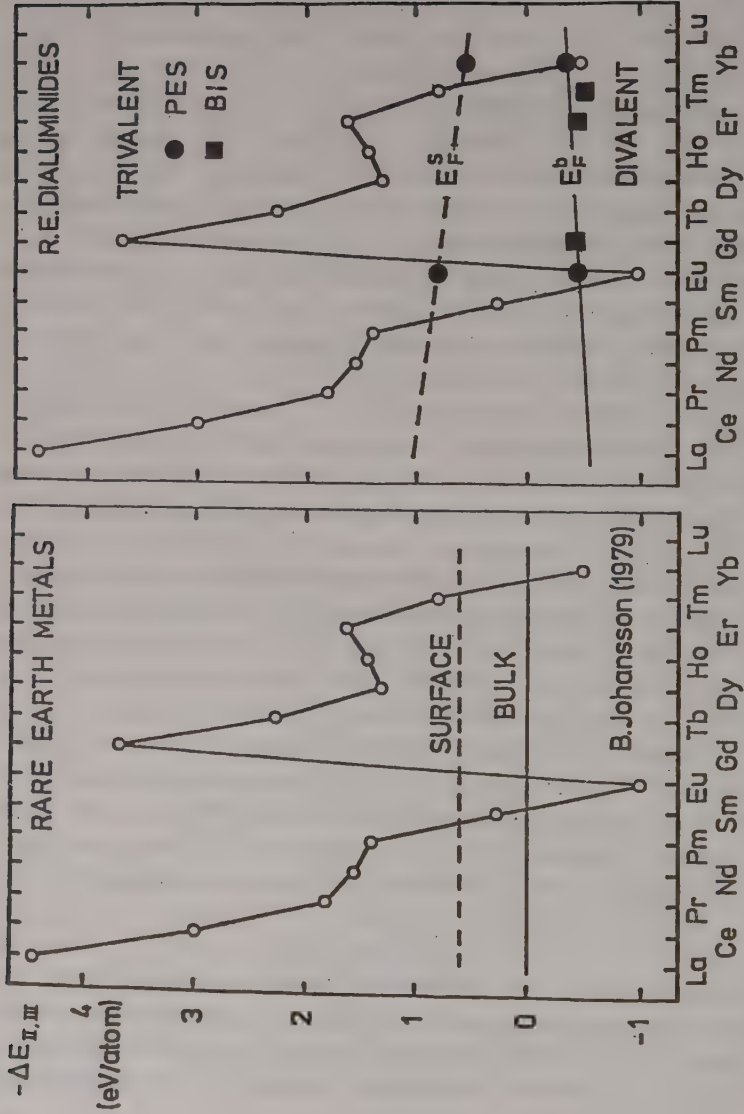


Abb. 4.5 Stabilitätsdiagramme für die zweiwertige Konfiguration in den reinen SE-Metallen und den Dialuminiden

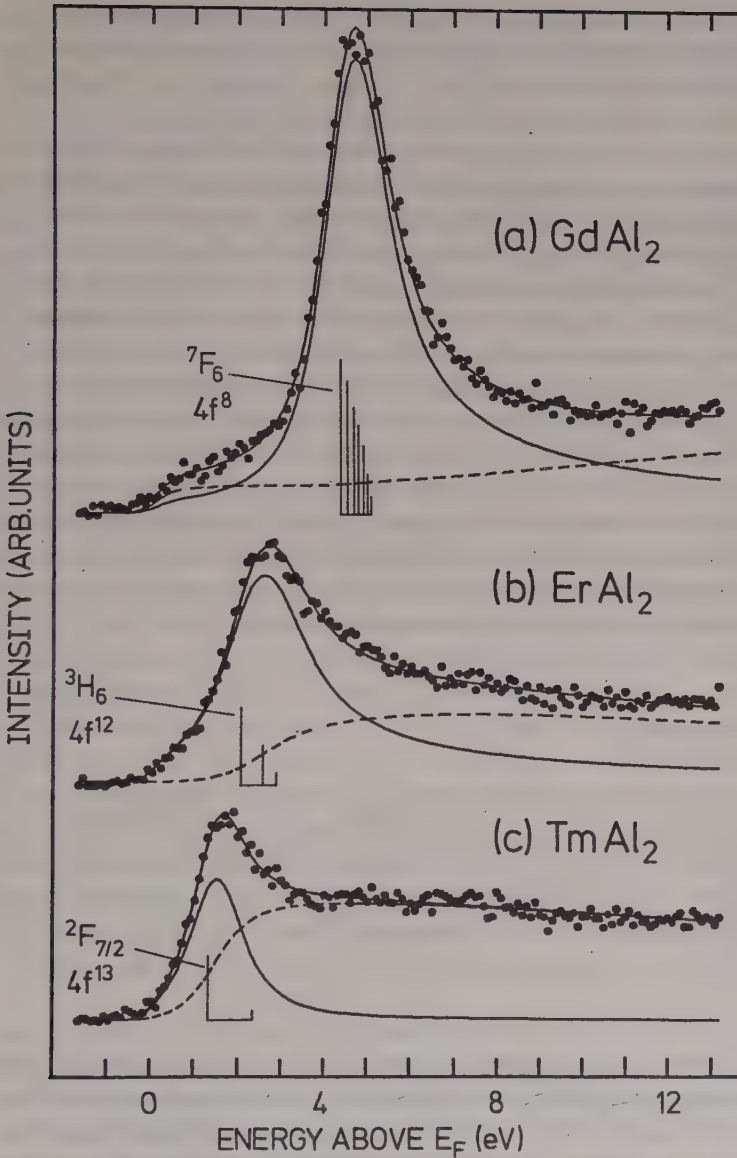


Abb. 4.6 BIS-Spektren von GdAl_2 , ErAl_2 und TmAl_2 . Die gestrichelten Linien entsprechen dem Untergrund, die Balkendiagramme den $4f$ -Endzustandsmultipletts

BIS-Spektren von GdAl_2 , ErAl_2 und TmAl_2 , aufgenommen mit dem modifizierten VG-ESCA-III-Spektrometer bei einer Auflösung von 0.8 eV.

Die Spektren lassen sich numerisch beschreiben durch Überlagerung des entsprechenden Endzustandsmultipletts /LBC81/ (Balkendiagramm und durchgezogene Linie) mit einem integralen Streuuntergrund (gestrichelt), wobei im Fall von GdAl_2 zusätzlich eine Stufenfunktion zur Beschreibung des sp-Bandes an der Fermikante notwendig war. Als Linienform für das Endzustandsmultiplett wurde eine Doniach-Šunjić-Linie angesetzt. Oberflächenrumpfniveaushiftungen konnten wegen der schlechten Auflösung und der geringen Oberflächenempfindlichkeit der Methode, die nur Effekte in der Größenordnung von 10 % der Bulkemission erwarten läßt, nicht beobachtet werden. Die Positionen E_U der jeweils energetisch niedrigsten Multiplettlinie relativ zur Fermikante und die Linienbreitenparameter γ sind für die drei untersuchten Verbindungen in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2

	E_U [eV]	γ [eV]
GdAl_2	4.2 ± 0.05	0.59 ± 0.05
ErAl_2	2.0 "	0.60 "
TmAl_2	1.4 "	0.54 "

Trägt man die gemessenen 4f-Energiepositionen in das Stabilitätsdiagramm ein, so ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der aus Photoemissionsdaten konstruierten Nulllinie, was ein zusätzlicher Hinweis darauf ist, daß die Lösungswärmen $E_{\text{imp}}^{\text{Verb}}$ in dieser Serie nur von der Größenordnung 0.1 eV sind.

Betrachtet man den generellen Verlauf der Nulllinien, so stellt man zunächst fest, daß sie gegenüber denen in den reinen Metallen geneigt sind. Dieses Verhalten läßt auf eine Abhängigkeit der Bildungs- und Lösungswärmen von der Ionengröße schließen, womit sich darin die Lanthanidenkontraktion widerspiegeln würde. Überraschend ist die entgegengesetzte Neigung der Nulllinien für Bulk und Oberfläche. Dieses Verhalten widerspricht der allgemeinen Annahme, daß die Oberflächenenergien materialunabhängig in einem festen Verhältnis zu den Kohäsionsenergien stehen. Das in dieser Hinsicht abweichende Verhalten von EuAl_2 wird bereits in Abb. 4.4 deutlich, wo die chemische Verschiebung an der Oberfläche dieser Verbindung klar aus der allgemeinen Systematik herausfällt.

Der erstaunlich niedrige Wert dieser Verschiebung könnte als Anzeichen für eine Oberflächensegregation von Europium interpretiert werden, wobei durch die erhöhte Europiumkonzentration die Oberflächenzusammensetzung der des reinen Metalls ähnlicher und die chemische Verschiebung daher kleiner werden würde. Entscheidende Bedeutung zur Klärung dieser Frage hat das Verhalten von SmAl_2 . Wenn die konstruierte Nulllinie für die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration an der Oberfläche der Realität entspricht, dann sollte man bei SmAl_2 einen Oberflächenvalenzübergang mit einer Bindungsenergie der zweiwertigen 4f-Konfiguration von ca. 0.6 eV erwarten, während ein entsprechender Effekt bei TmAl_2 sowie allen übrigen dreiwertigen SE-Dialuminiden nicht auftreten sollte.

Abb. 4.7 zeigt die Valenzbandspektren von SmAl_2 , TmAl_2 und DyAl_2 , aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 75 bzw. 70 eV bei 0.2 eV Auflösung. Das Spektrum von SmAl_2 zeigt deutlich eine Gliederung in eine $4f^5$ - und eine $4f^4$ -Komponente, was dem Auftreten sowohl eines zwei- wie auch eines dreiwertigen Anfangszustands entspricht. Die dreiwertige Komponente,

die dem Bulk zuzuschreiben ist, läßt sich unter Verwendung des entsprechenden Endzustandsmultipletts durch Überlagerung symmetrischer Doniach-Šunjić-Linien und einen integralen Streuuntergrund beschreiben, ohne daß ein Beitrag einer dreiwertigen Oberflächenkomponente beobachtet werden kann. Damit liegt offensichtlich ein vollständiger Oberflächenvalenzübergang zum zweiwertigen Zustand vor, wobei der resultierende $4f^5$ -Endzustand unter Verwendung des entsprechenden Multipletts wieder durch Gaußlinien beschrieben werden kann.

Die Spektren von $TmAl_2$ und $DyAl_2$ zeigen keinen solchen zweiwertigen Beitrag, jedoch eine Aufspaltung der dreiwertigen Endzustandsmultipletts in Oberflächen- und Bulk-Komponenten. Unter Verwendung der theoretischen Endzustandsmultipletts lassen sich die Bulk-Komponenten wiederum durch Überlagerung von Doniach-Šunjić-Linien plus integralem Streuuntergrund, die Oberflächenbeiträge dagegen mit Gauß-Profilen beschreiben. Zusätzlich taucht im $DyAl_2$ -Spektrum bei 2.3 eV Bindungsenergie eine schwache Linie auf, die auf Anregung der $Al2p$ -Niveaus (Bindungsenergie 72 eV) in zweiter Ordnung zurückzuführen ist.

Somit bestätigt sich die aus dem Stabilitätsdiagramm Abb. 4.5 abgeleitete Vorhersage eines Oberflächenvalenzübergangs für $SmAl_2$ und des Ausbleibens eines solchen Effekts bei den übrigen SE-Dialuminiden. Die $4f$ -Bindungsenergie der zweiwertigen Konfiguration in $SmAl_2$ von 0.65 ± 0.05 eV ist in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem aus dem Diagramm vorhergesagten Wert von 0.6 eV. Man kann daher den Verlauf der Oberflächennulllinie im Diagramm als real betrachten, was das Auftreten von statistischen Oberflächensegregationsprozessen in $EuAl_2$ unwahrscheinlich macht, wenn man nicht von qualitativ wie quantitativ gleichwertigen Prozessen in $SmAl_2$ ausgeht. Die beobachtete Abweichung der chemischen Verschiebung der Oberflächenkomponente von der allgemeinen

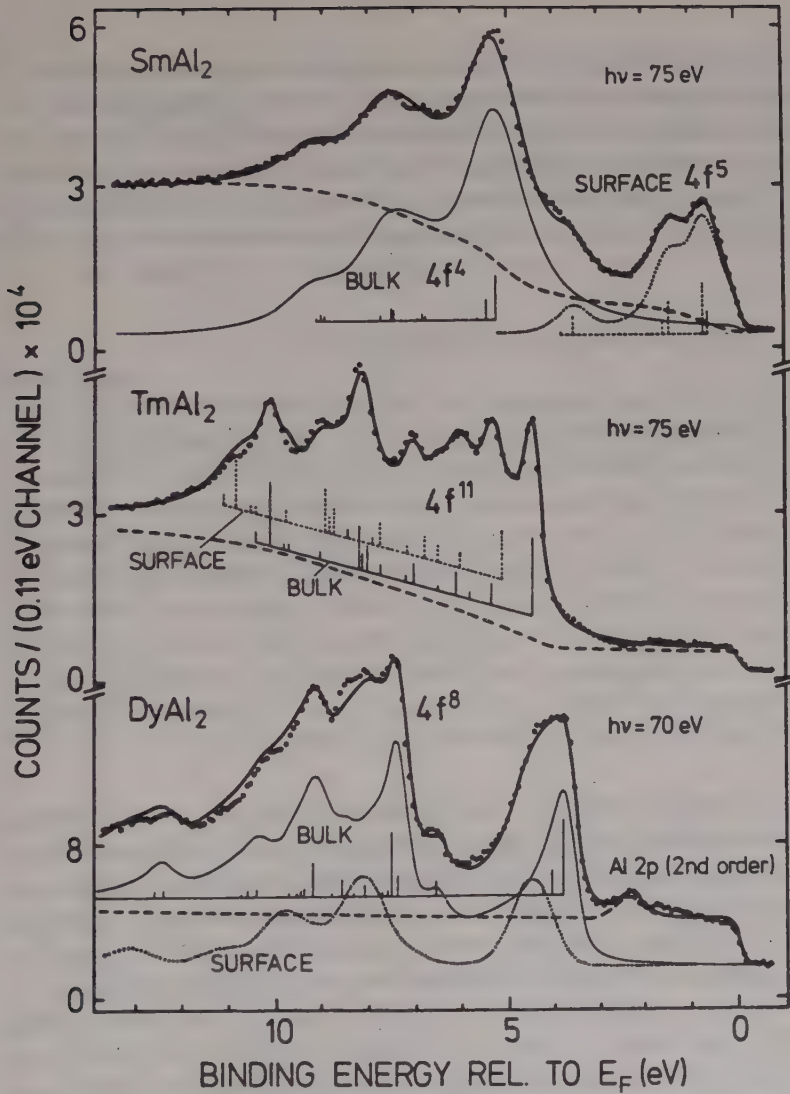


Abb. 4.7 Valenzbandspektren von SmAl_2 , TmAl_2 und DyAl_2 .
 Punktiert der Oberflächenbeitrag, gestrichelt
 der Untergrund

70 %-Korrelation ist auch kein zwingendes Argument für Segregationsprozesse, sondern kann auch als koordinationsabhängiger Effekt interpretiert werden, der eine systematisch von der Ionengröße abhängige Oberflächenrelaxion widerspiegelt. Einen möglichen Schlüssel zur Beantwortung dieser Frage bilden die Intensitäten der Oberflächenkomponenten.

4.4 Intensität der Oberflächenkomponenten

Ein interessantes Phänomen ist die Intensitätszunahme der Oberflächenkomponente bei zweiwertigen Verbindungen im Vergleich zu den reinen Metallen. Dieser Effekt kann weder durch die Kristallstruktur noch durch den Verbindungspartner verursacht sein, da er bei den entsprechenden dreiwertigen Verbindungen nicht auftritt. Damit verbleiben im Prinzip nur zwei Möglichkeiten, daß nämlich im Fall der zweiwertigen Verbindungen entweder tatsächlich mehr Seltenerdionen zur Oberflächenemission beitragen oder sich die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen drastisch verringert hat im Vergleich zu den reinen Metallen und den dreiwertigen Verbindungen.

In der Literatur wurden ganz ähnliche Effekte bei dem homogen gemischtvalenten System YbAl_2 /KRE82/ sowie in Yb Au-Legierungen /JFH82/ beobachtet, jedoch wurde zur Erklärung nur die erste der beiden Möglichkeiten in Betracht gezogen. Für YbAl_2 wurde eine Beteiligung der zweiten Atomlage unterhalb der Oberfläche an der Oberflächenemission postuliert, wobei die Autoren diese Annahme mit der in dieser Verbindung beobachteten außergewöhnlich großen Linienbreite der Oberflächenkomponente sowie deren Asymmetrie zur niederenergetischen Seite hin begründen. Diese Argumentation läßt sich aber auf YbZn_2 und EuAl_2 nicht anwenden, da hier weder Linienbreite noch Linienform wesentlich von den Werten im reinen Metall abweichen und zudem unverständlich bliebe, warum ein entsprechender Vorgang nicht auch in den dreiwertigen Systemen auftritt.

Im Fall der durch Koverdampfung im UHV hergestellten $\text{Yb}_{1-x}\text{Au}_x$ -Legierungen wird eine Zunahme der relativen Intensität $I^{\text{Obfl}}/I^{\text{Bulk}}$ der Oberflächenkomponente mit zunehmender Goldkonzentration beobachtet und auf Oberflächen-segregation von Yb-Ionen zurückgeführt. Diese Erklärung steht aber in Widerspruch zu den ebenfalls in dieser Arbeit veröffentlichten 4f-Bindungsenergien.

Tabelle 4.3

x	ΔS^{Bulk} [eV]	ΔS^{Obfl} [eV]	$0.8 \cdot \Delta S^{\text{Bulk}}$ [eV]	E_B^{Bulk} [eV]	$I^{\text{Obfl}}/I^{\text{Bulk}}$ ($h\nu=75\text{eV}$)
0.0	0.0	0.0	0.0	1.20 ± 0.05	0.59
0.06	0.34 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.26 ± 0.04	0.86	0.63
0.11	0.47	0.37	0.37	0.73	0.66
0.20	0.70	0.55	0.56	0.50	0.79
0.33	0.83	0.71	0.66	0.37	1.00
0.40	0.90	0.77	0.72	0.30	-

Tabelle 4.3, Spalte 2 und 3 stellt die aus den veröffentlichten Daten ermittelten chemischen Verschiebungen für Bulk und Oberfläche bei verschiedenen Goldkonzentrationen x (Spalte 1) zusammen. Dabei zeigt sich (Spalte 4), daß die chemische Verschiebung an der Oberfläche bis zu Goldkonzentrationen von 20 % sehr gut linear mit der Verschiebung im Bulk korreliert ist, wobei der Faktor von 0.8 für Metalloberflächen völlig normal ist und auf gleiche Stöchiometrie in Bulk und Oberfläche hinweist. Oberhalb einer Goldkonzentration von 30 % beobachtet man schließlich eine leichte Abweichung von diesem linearen Verhalten hin zu größeren chemischen Verschiebungen und damit größeren Bildungsenthalpiendifferenzen an der Oberfläche, die auf eine Vergrößerung der effektiven Au-Konzentration hindeuten. Die chemischen Verschiebungen sprechen also

eher für einen Goldüberschuß als für eine Yb-Segregation an der Oberfläche, was im Hinblick auf die Präparationsmethode (Aufdampfen von Goldschichten auf Yb-Unterlagen) auch plausibel erscheint.

Eine Alternative zum Segregationsmodell bietet der Ansatz, von einer systematischen Abnahme der mittleren freien Weglänge bei zunehmender Goldkonzentration auszugehen. Die mittlere freie Weglänge ist zum einen bestimmt durch die Wechselwirkung mit Valenzelektronen, zum anderen durch Streuung der Photoelektronen an lokalisierten Rumpfniveaus (/Pen76/, /SLe81/). Sind λ_V und λ_R die Beiträge dieser beiden Streuprozesse an der mittleren freien Weglänge λ , so gilt näherungsweise

$$4.2) \quad \lambda \approx \lambda_V \cdot \lambda_R / (\lambda_V + \lambda_R)$$

Der Beitrag λ_R der Rumpfniveaustreuung ergibt sich nach Powell /Pow74/ für reine Metalle zu

$$4.3) \quad \lambda_R = \frac{2.55 \cdot 10^{-3} E_{KIN} \cdot A}{\rho \cdot \sum_c (N_c / E_c) \cdot \ln(4 \cdot E_{KIN} / E_c)}$$

wobei E_{KIN} die kinetische Energie des Elektrons (in eV), A das Atomgewicht, ρ die Dichte des Metalls und c ein Rumpfniveau mit Besetzungszahl N_c und mittlerer Anregungsenergie E_c (in eV) darstellen. Die mittlere Anregungsenergie wird dabei durch den doppelten Wert der Bindungsenergie E_B approximiert.

Für normale Metalle gilt $\lambda_R \gg \lambda_V$ und damit $\lambda \approx \lambda_V$ /SLe81/. Rückt aber ein Rumpfniveau wie im Fall der SE die 4f-Niveaus in die unmittelbare Nähe der Fermikante, so konvergiert gemäß Gleichung 4.3 λ_R gegen Null, und es gilt $\lambda \approx \lambda_R$. Betrachtet man die Positionen der 4f-Niveaus im Bulk der Yb-Au-Legierungen (Tabelle 4.3, Spalte 5), so beobachtet man eine Abnahme der Bindungsenergien bei stei-

gender Goldkonzentration und sollte daher tatsächlich eine Verringerung der mittleren freien Weglänge erwarten können. Leider führt die Anwendung von Gleichung 4.3 auf SE-Systeme zu physikalisch unvernünftigen Ergebnissen. So ergibt sich beispielsweise für reines Ytterbium-Metall und Elektronen mit einer kinetischen Energie von 75 eV eine mittlere freie Weglänge von $0.18 \text{ \AA}$, ein Wert, der eine Dezimale unterhalb des Ionenradius von Ytterbium liegt und daher sicherlich nicht realistisch ist. Die Ursache für die mangelnde Anwendbarkeit von Gleichung 4.3 auf die Seltenen Erden beruht wahrscheinlich darauf, daß in diese Gleichung keine Streuwirkungsquerschnitte eingehen und damit die räumliche Abschirmung der 4f- durch die 5s- und 5p-Rumpfniveaus vernachlässigt und der Einfluß der 4f-Niveaus auf die mittlere freie Weglänge daher überschätzt wird. Trotzdem bleibt die Tendenz erkennbar, daß mit abnehmender 4f-Bindungsenergie auch die mittlere freie Weglänge abnehmen sollte, ein Effekt, der im Photoemissionsspektrum eine relative Intensitätszunahme der Oberflächenkomponente bewirken sollte. Ein solcher Effekt bildet also möglicherweise den Schlüssel zu einem Verständnis der beobachteten Korrelation zwischen der Intensität der Oberflächenkomponenten und der 4f-Bindungsenergie in Yb-Au-Systemen und könnte damit auch für die beobachtete Intensitätszunahme der Oberflächenpeaks in anderen Seltenerdverbindungen verantwortlich sein. Gegen eine solche Annahme sprechen allerdings die Messungen an den Thuliummonochalkogeniden, die auf keinen nennenswerten Unterschied in der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der Bulkvalenz schließen lassen. Zur endgültigen Klärung dieses interessanten Sachverhalts bedarf es daher weiterer experimenteller Untersuchungen und vor allem eines besseren theoretischen Ansatzes für die mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen in Seltenerdsystemen.

4.5 Zusammenfassung

Im Rahmen einer systematischen Photoemissionsstudie der Dialuminide schwerer Seltener Erden konnte die bereits von anderen Autoren beobachtete 70 %-Korrelation zwischen den chemischen Verschiebungen von Bulk- und Oberflächenkomponenten bestätigt werden. Zweiwertige Verbindungen zeigen dabei deutlich größere chemische Verschiebungen als dreiwertige Systeme. Dieses Phänomen beruht auf unterschiedlichen Bildungswärmen der Verbindungen im Anfangs- und Endzustand und konnte im Rahmen des Miedema-Modells qualitativ erklärt werden. Auf der Grundlage von Photoemissions- und BIS-Spektren wurde ferner die Konstruktion eines Stabilitätsdiagramms demonstriert, mit dessen Hilfe Aussagen über Oberflächenvalenzübergänge innerhalb der gesamten Serie der SE-Dialuminide möglich wurden. Auf diese Weise konnte ein solcher Oberflächenvalenzübergang für SmAl_2 theoretisch vorausgesagt und experimentell nachgewiesen werden. Bei zweiwertigen Verbindungen wurde eine gegenüber den dreiwertigen Verbindungen systematisch höhere Intensität der Oberflächenkomponenten beobachtet. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde eine Verringerung der mittleren freien Weglänge durch Streuung an 4f-Niveaus vorgeschlagen und gegenüber dem gängigen Konzept von Oberflächensegregationen diskutiert.

5. Endzustandseffekte

5.1 Endzustandseffekte bei Rumpfniveauspektroskopie an Eu-Systemen

Die Größe der Bindungsenergieverschiebungen von Rumpfniveaus bei Änderung der 4f-Besetzungszahl und die für eine jeweilige 4f-Besetzungszahl charakteristischen Kopplungen zu Endzustandsmultipletts machen die Photoemission zu ei-

ner idealen Untersuchungsmethode für die Wertigkeit Seltener Erden im Festkörper und speziell an dessen Oberfläche. Andererseits stellt der Photoemissionsprozeß eine schwere Störung des Systems dar, indem durch das Potential des Photolochs die lokale Zustandsdichte verzerrt wird und damit eine Änderung der 4f-Besetzungszahl im Endzustand induziert werden kann (für eine Übersicht siehe z.B. /Fug83/). Die Problematik wird gut beschrieben durch die sogenannte $Z+1$ -Approximation, nach der von der Warte der äußeren Valenzelektronen eine Ionisierung eines lokalisierten Rumpfniveaus einer Erhöhung der Kernladungszahl von Z auf $Z+1$ gleichkommt. Da bei den Seltenen Erden i.a. eine Erhöhung der Kernladungszahl von einer Erhöhung der 4f-Besetzungszahl begleitet ist, ist es verständlich, daß auch im Endzustand der Photoemission unbesetzte 4f-Zustände durch das Potential des Photolochs unter die Fermikante abgesenkt und mit endlicher Übergangswahrscheinlichkeit von den umgebenden Valenzelektronen besetzt werden können. Dieser Prozeß wurde theoretisch in den Arbeiten von Kotani-Toyozawa /KTo74/ und Schönhammer-Gunnarson /SGu77/ ausgiebig untersucht und die Übergangswahrscheinlichkeit mit dem Überlappen von Anfangs- und Endzuständen und damit der Hybridisierung der 4f-Zustände mit dem umgebenden Valenzband sowie der energetischen Position des (unbesetzten) 4f-Niveaus im Anfangs- und Endzustand korreliert. Experimentell wurden solche Effekte vor allem bei 3d-Rumpfniveauspektroskopie leichter Seltener Erden gefunden und ausgiebig studiert (/JBe72/, /CWB78B/, /HBW80/, /FCZ80/ u.a.). Es zeigt sich dabei, daß die Größe der Endzustandseffekte mit wachsender Kernladungszahl und damit zunehmender Lokalisierung der 4f-Niveaus abnehmen und beim Samarium zu verschwinden scheinen. Andererseits tritt mit dem Phänomen der homogen gemischten Valenzen bei zahlreichen Europium-, Thulium- und Ytterbiumverbindungen /LRP81/ auch bei schweren Seltenerdsystemen eine starke Hybridisierung der 4f-Zustände auf, so daß entsprechende Endzustandseffekte auch hier nicht ausgeschlossen werden dürfen.

Abb. 5.1 zeigt 3d-Rumpfniveauspektren einiger Europiumsysteme in der $\text{Eu}3d_{5/2}$ -Region, aufgenommen mit $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV) im VG-ESCA-III-Spektrometer bei einer totalen Auflösung von 1.3 eV. Die Bezeichnung $\text{Eu}3d_{5/2}$ ist im Grunde genommen nicht korrekt, da es sich insgesamt um die Aufspaltung eines $3d^9 4f^n$ -Multipletts handelt. Bei allen Seltenen Erden ist der Spin-Bahn-Anteil jedoch groß gegenüber der 3d4f-Kopplung, so daß diese Kopplung im Spektrum nur zu einer meist nicht mehr aufgelösten Substruktur in der Linienform des Spin-Bahn-Doubletts führt. Europium ist in EuAl_2 und im reinen Metall zwei- und in EuPd_3 , EuRh_4B_6 und Eu_2O_3 stabil dreiwertig /SLN81/, jedoch zeigen alle $\text{Eu}3d_{5/2}$ -Spektren eine Aufspaltung in zwei Linien, deren relative Intensität zueinander mit dem System variiert und deren energetischer Abstand in den metallischen Systemen 7.9 ± 0.2 und in Eu_2O_3 9.0 ± 0.2 eV beträgt. Für zwei- bzw. dreiwertiges Europium erwartet man als Endzustandskonfiguration $3d^9 4f^6$ bzw. $3d^9 4f^7$, es liegt damit nahe, die beobachteten Linien mit diesen beiden Endzuständen zu identifizieren. Eine weitere denkbare Konfiguration wäre $3d^9 4f^8$, jedoch sollte deren Bindungsenergie nach Rechnungen von Crecelius et al. /CWB78B/ und Herbst et al. /HBW80/ im Rahmen der Linienbreite mit der Bindungsenergie der $3d^9 4f^7$ -Konfiguration koinzidieren. Berücksichtigt man den Umstand, daß zweiwertiges Europium die gleiche 4f-Besetzungszahl hat wie dreiwertiges Gadolinium, so kann man im Rahmen der $Z+1$ -Approximation ein rumpffionisiertes Eu-Atom durch ein valenzionisiertes Gd-Atom ersetzen. Der energetische Abstand zwischen den $\text{Eu}3d^9 4f^7$ - und $\text{Eu}3d^9 4f^6$ -Endzuständen ist dann in erster Näherung durch die Energiedifferenz $\Delta E_{\text{III,IV}}$ zwischen dreiwertigem und hypothetisch vierwertigem Gadolinium gegeben. Johansson /Joh79B/ berechnet diesen Betrag zu 7.8 eV in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der beobachteten Linienaufspaltung in den metallischen Systemen. Herbst und Wilkins /HWi79/ errechnen für den Betrag der Bindungsenergieverschiebung der 3d-Niveaus zwischen zwei- und dreiwerti-

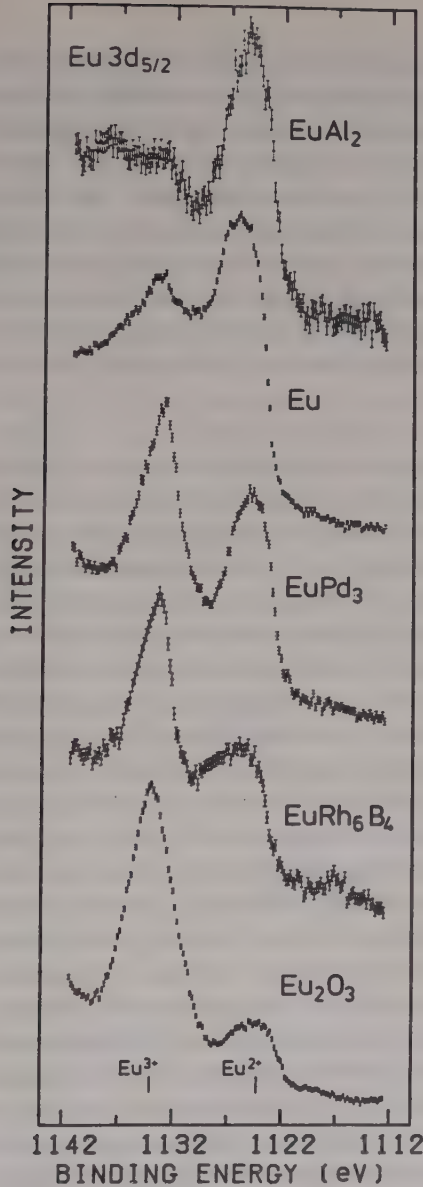


Abb. 5.1 $\text{Eu } 3d_{5/2}$ -Rumpfniveauspektren zweiwertiger (EuAl_2 , Eu) und dreiwertiger (EuPd_3 , EuRh_6B_4 , Eu_2O_3) Systeme

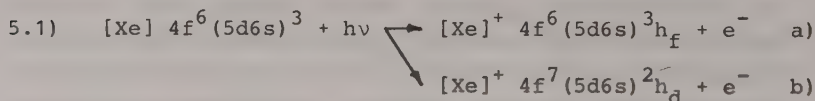
gem Europium einen Wert von 9.6 eV, der etwas größer als der in Eu_2O_3 experimentell gefundene ist. Der Unterschied in der 3d-Aufspaltung zwischen metallischen Systemen und Eu_2O_3 kann dabei durch Unterschiede in der Endzustandsabschirmung durch Leitungselektronen erklärt werden. Speziell bei den dreiwertigen metallischen Systemen steht eine ausreichende Zahl beweglicher Ladungsträger zur Abschirmung des Photolochs zur Verfügung, was bei einem Isolator wie Eu_2O_3 nicht der Fall ist und daher zu einer Verschiebung des Endzustands zu höherer Bindungsenergie führen sollte.

Identifiziert man also die beobachtete $\text{Eu}3d$ -Aufspaltung mit dem Auftreten verschiedener 4f-Besetzungszahlen, so stellt sich wegen der bekannten festen Valenz im Bulk sofort die Frage nach der Ursache dieses Phänomens. Bei zweiwertigen Systemen liegt es zunächst nahe, das Auftreten dreiwertiger Komponenten durch Sauerstoffkontamination an der Oberfläche zu erklären. Bei allen metallischen Systemen handelte es sich um massive polykristalline, mit einer Diamantfeile im Ultrahochvakuum gereinigte Proben, wobei durch die Meßbedingungen (Druck und Putzintervall) eine mögliche Kontamination durch Oberflächenadsorbate auf 5 % einer Monolage reduziert werden konnte. Auch konnte mit Photoemission kein $\text{O}1s$ -Signal nachgewiesen werden, was eine nennenswerte Oxidation der Proben ausschließt. Das für Europiummetall gewonnene Spektrum ist ferner identisch mit Spektren aufgedampfter hochreiner Europiumfilme, so daß hier zufällige Kontaminationen weitgehend ausgeschlossen werden können. Somit ist offenbar das Auftauchen dreiwertiger Komponenten im Photoemissionsspektrum zweiwertiger Europiumsysteme eine intrinsische Eigenschaft dieser Substanzen und nur durch einen sogenannten shake up-Prozeß zu erklären, bei dem zusätzlich zum einfachen Photoemissionsprozeß ein 4f-Elektron in einen unbesetzten Valenzbandzustand angeregt wird.

Bei dreiwertigen Systemen könnte man das Auftreten zweiwertiger Komponenten auf einen Oberflächenvalenzübergang zurückführen. Für metallische Europiumsysteme ist eine solche Annahme auch durchaus berechtigt. Nach Miedema /Mie76B/ übersteigt in diesen Verbindungen die Bildungswärme der dreiwertigen Konfiguration die der entsprechenden zweiwertigen um höchstens 1.5 eV/Atom im Bulk und damit höchstens 1.2 eV/Atom an der Oberfläche, während nach Johansson /Joh79A/ die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration in reinem Europiummetall 1 eV/Atom im Bulk und 1.5 eV/Atom an der Oberfläche beträgt. Intermetallische Europiumverbindungen sollten also generell an der Oberfläche zweiwertig sein, voraus sich wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Meßmethode das Auftreten zweiwertiger Komponenten im Photoemissionsspektrum erklären ließe. Schwieriger ist die Situation bei Eu_2O_3 . Das vorliegende Spektrum erhält man, indem man EuPd_3 während einiger Tage unter einem Vakuum von 10^{-9} Torr an der Oberfläche oxidieren läßt. Ein identisches Spektrum wurde aber auch an einer chemisch reinen, mechanisch gepreßten Pulverprobe gemessen. Um die zweiwertige Komponente im Eu_2O_3 -Spektrum als Anfangszustandseffekt zu erklären, müßte man vom Auftreten zweiwertiger Europiumoxide an der Probenoberfläche ausgehen. Tatsächlich ergab eine Studie des Oxidationsverhaltens metallischen Europiums im UHV /BGS83/ Hinweise auf die Ausbildung eines Mischoxids Eu_3O_4 an der Oberfläche, das beim Tempern der Probe bei 400 °C sogar in rein zweiwertiges Europiummonoxid EuO überging. Man darf jedoch nicht übersehen, daß es sich bei dem untersuchten System nur um einen dünnen Oxidfilm auf dem reinen Metall handelt. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von Europium ist daher speziell beim Tempern mit Diffusionsprozessen zu rechnen, die Europium-Ionen an die Oberfläche und Sauerstoff in den Bulk transportieren und so zu einer Reduzierung höherer Oxide durch reines Europium führen können. Reines Eu_2O_3 ist andererseits äußerst stabil /Gme74/, mehrstündiges Glühen

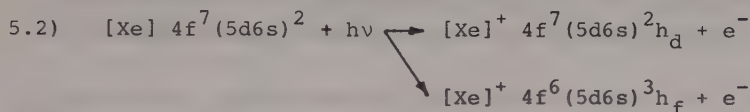
bei 1000 °C im Hochvakuum oder in Wasserstoffatmosphäre führen zu keinem meßbaren Gewichtsverlust. Mit Wasserdampf reagiert Eu_2O_3 überhaupt nicht, in kochendem Wasser bildet sich nach einiger Zeit dreiwertiges Europiumhydroxid $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Eine Reduzierung des Trioxids zu einer zweiwertigen Konfiguration an der Probenoberfläche ist daher schwer einzusehen, zumal speziell im Fall der Pulverprobe die eigentliche Probenoberfläche mit Sicherheit mit einer mehrlagigen Adsorbatschicht von Sauerstoff und Wasser bedeckt ist.

Eine Alternative zum Oberflächenvalenzübergang stellt der sogenannte shake down-Prozeß dar, bei dem durch das Potential des Photolochs ein unbesetzter 4f-Zustand energetisch abgesenkt wird, so daß er mit gewisser Wahrscheinlichkeit von einem Valenzelektron besetzt werden kann. In Abhängigkeit von der Besetzung dieses Niveaus erhält man damit 4f⁶- und 4f⁷-Endzustandskonfigurationen im Spektrum, die einer unterschiedlichen effektiven Abschirmung des primären Photolochs entsprechen. Shake up- und shake down-Prozesse lassen sich dabei im gleichen theoretischen Bild verstehen: Benutzt man der Einfachheit halber zur Kennzeichnung der Valenzbandzustände die Schreibweise für atomare Niveaus, so wird der shake down-Prozeß beschrieben durch



wobei h_f und h_d unbesetzte f- bzw. d-Zustände unterhalb der Fermikante (Valenzbandkante) bedeuten. Es ist dabei darauf hinzuweisen, daß Konfiguration b) nicht durch Rekombination von a) entsteht, sondern a) und b) unabhängig voneinander gleichberechtigte Endzustände des Photoemissionsprozesses sind, deren Realisierung von festen Übergangswahrscheinlichkeiten geregelt ist. Im Fall des shake up-Pro-

zesses ist das 4f-Niveau im Anfangszustand bereits besetzt, und da die Besetzung eines weiteren 4f-Niveaus wegen der Stabilität der halbvollen 4f-Schale energetisch ungünstig ist, wird ein d-Zustand abgesenkt, in den ein 4f-Elektron gestreut werden kann.



Damit erhält man formal die gleichen Endzustände wie beim shake down-Prozeß, und beide Effekte lassen sich folglich gemeinsam charakterisieren als Konkurrenzprozeß in der Besetzung eines f- oder d-Zustandes unter dem Einfluß des Photolochs. Eine solche Erklärung ist durchaus bestechend, hätte man damit doch im Endzustand eine Analogie zum Phänomen gemischter Valenzen im Anfangszustand gefunden.

Als einzige Schwierigkeit bleibt weiterhin die eindeutige Abgrenzung zwischen Endzustands- und Oberflächeneffekten bestehen. Die übliche Methode, Oberflächenvalenzübergänge durch Sauerstoffbedeckung und die daraus resultierende Oxidation der Oberflächenschicht zu unterdrücken, ist hier offensichtlich nicht anwendbar, da das Oxid selbst Kandidat für Endzustands- und Oberflächeneffekte ist. Als weitere Methode zum Nachweis von Oberflächeneffekten bietet sich unterschiedliches Neigen der Probenoberfläche relativ zum Analysator an, wodurch in Abhängigkeit vom Neigungswinkel φ die effektive Austrittstiefe proportional $\sin\varphi$ variiert und damit die Oberflächenempfindlichkeit gezielt geändert werden kann. Dieses Verfahren versagt aber bei gefeilten polykristallinen Proben, da hier die Oberfläche stark aufgeraut und die Probe in den Randbereichen abgerundet ist, so daß insgesamt keine definierte plane Oberfläche vorliegt. Als dritte Möglichkeit bleibt die Nutzung der Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photo-

elektronen. Die Methode ist dabei nicht unbedingt auf Messungen am Synchrotron beschränkt, wo man durch Änderung der Anregungsenergie $h\nu$ die kinetische Energie der Photoelektronen direkt durchstimmen kann, sondern kann auch bei einem Laborspektrometer mit fester Anregungsenergie angewendet werden, indem man verschiedene Rumpfniveaus mit unterschiedlicher Bindungsenergie spektroskopiert.

Abb. 5.2 zeigt als Beispiel die Eu4d-Spektren der drei bereits in Abb. 5.1 vorgestellten dreiwertigen Eu-Verbindungen EuPd_3 , EuRh_4B_6 und Eu_2O_3 . Die Kopplung des 4d-Lochs mit der offenen 4f-Schale ist wesentlich stärker als bei den 3d-Niveaus, da bei gleicher Hauptquantenzahl der räumliche Überlapp der Orbitale größer ist. Gleichzeitig ist die Spin-Bahn-Aufspaltung kleiner.

Beide Effekte zusammen führen zu komplizierten Multiplettstrukturen und außerdem zu einer teilweisen energetischen Überlagerung der Multipletts der $4d^9 4f^6$ - und $4d^9 4f^7$ -Endzustandskonfigurationen, deren Position relativ zueinander durch die beiden waagerechten Balken angedeutet ist. Die Spektren wurden bei $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV) im VG-ESCA-III-Laborspektrometer bei einer Auflösung von 1.3 eV aufgenommen. Die kinetische Energie der 4d-Photoelektronen beträgt daher etwa 1300 eV und ist damit um etwa 1000 eV größer als die der bei gleicher Anregungsenergie spektroskopierten 3d-Elektronen.

Verwendet man theoretische Ergebnisse von Penn /Pen76/, so sollte für die meisten Materialien die mittlere freie Weglänge bei einer kinetischen Energie von 1300 eV (15 Å) etwa dreimal so groß sein wie bei 300 eV (5 Å), die Oberflächenempfindlichkeit bei 3d-Spektren also deutlich größer sein als bei solchen der 4d-Region. Tatsächlich zeigt bereits ein oberflächlicher Vergleich der Linienintensitäten in den 3d- und 4d-Spektren, daß in den 4d-Spektren die

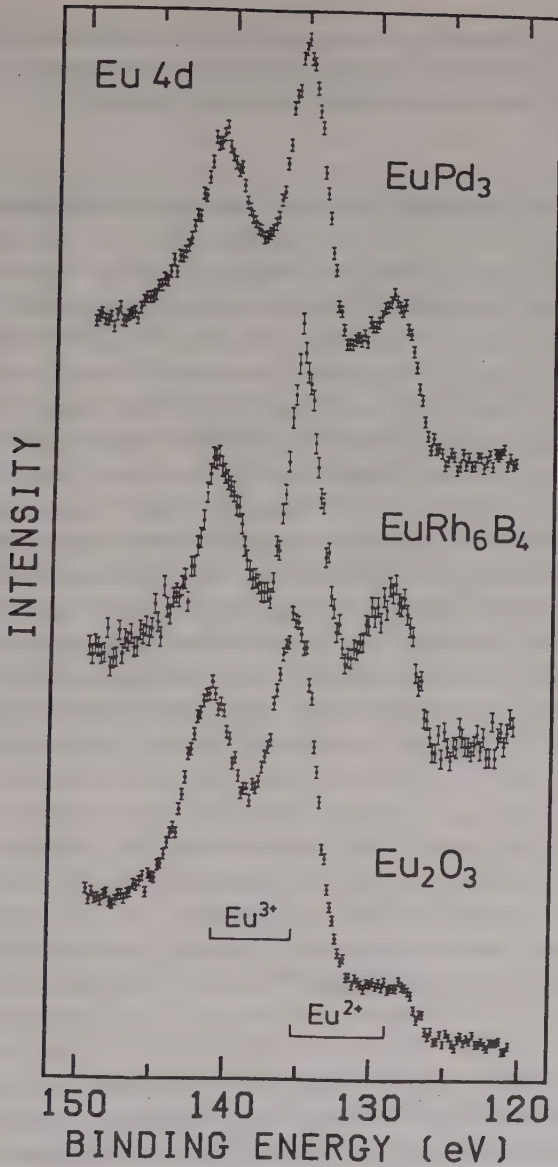


Abb. 5.2 Eu4d-Rumpfniveauspektren der dreiwertigen Verbindungen EuPd_3 , EuRh_6B_4 und Eu_2O_3

relative Intensität der zweiwertigen Komponente etwas schwächer ist als in den 3d-Spektren, ein Befund, der für einen Oberflächeneffekt sprechen könnte.

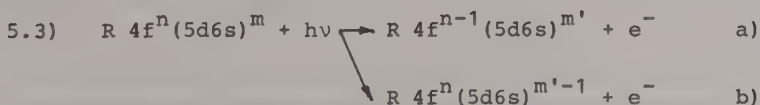
Leider ist eine solche Folgerung durchaus nicht zwingend, da auch die Größe der Endzustandseffekte vom jeweiligen Rumpfniveau und von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängen können. Zunächst ist die von einem 4f-Elektron wahrgenommene Ladungsverteilung davon abhängig, ob es sich um die Ionisation eines tief im Innern des Atoms angesiedelten 3d-Niveaus oder eines räumlich auf gleicher Höhe befindlichen 4d-Niveaus handelt: Im zweiten Fall ist die Anwendung der $Z+1$ -Approximation, d.h. der Projektion der gesamten positiven Ladung auf den Kern, gewiß nicht mehr voll anwendbar und daher möglicherweise die energetische Absenkung eines unbesetzten 4f-Niveaus viel schwächer als im Fall einer 3d-Ionisation. Andererseits können Übergangswahrscheinlichkeiten, die durch plötzliches "Anschalten" eines Potentials verursacht werden, durch die Geschwindigkeit des Anschaltvorgangs, in diesem Fall abhängig von der Verweilzeit des Photoelektrons am Ort des Ions beeinflusst werden. Diese Verweilzeit ist dabei nicht allein abhängig von der Geschwindigkeit der emittierten Photoelektronen, die im Fall der 4d-Emission etwa doppelt so groß ist wie bei 3d-Emission, sondern auch von Reflexionen am Potential des eigenen Ions, die von der Tiefe des Potentialtopfes und der Höhe der Anregung über dem Potentialrand abhängen und daher bei 3d-Photoelektronen stärker ins Gewicht fallen als bei 4d-Emission.

Rumpfniveauphotoemissionsspektren sind also sicher nicht die einfachen Kandidaten zur Untersuchung von Anfangs- und Endzustandseffekten, für die sie noch vor wenigen Jahren angesehen wurden, aber unabhängig, ob es sich nun um Anfangs- oder Endzustandseffekte handelt, ist die Form der Rumpf-

niveauspektren jeweils mit der Stabilität der 4f-Konfiguration korreliert.

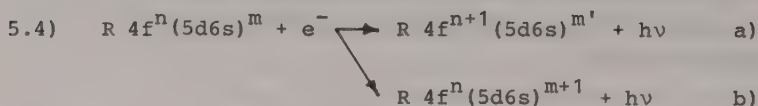
5.2 Endzustandseffekte bei Valenzbandspektroskopie

Interessant ist die Frage, inwieweit Endzustandseffekte, die zu Änderungen in der 4f-Besetzungszahl führen, auch bei Photoemissions- bzw. BIS-Untersuchungen an den 4f-Niveaus selbst auftreten. Allgemein wird in der Literatur stillschweigend davon ausgegangen, daß das nicht der Fall ist /Wer81/. Es gibt auch in den Experimenten keinen schlüssigen Hinweis auf die Existenz solcher Prozesse, dennoch ist die Frage keinesfalls trivial. So tritt z.B. in Photoemissionsspektren von metallischem Nickel 6 eV unterhalb des 3d-Valenzbands ein kräftiger Satellit auf (siehe z.B. /MJo80/), der auf einer unvollständigen Abschirmung des 3d-Photolochs durch lokalisierte 3d-Elektronen beruht. Der an der Fermikante verbliebene Teil des Ni3d-Bandes unterliegt damit formal einem shake down-Prozeß, so daß man in Analogie dazu einen entsprechenden Endzustandseffekt



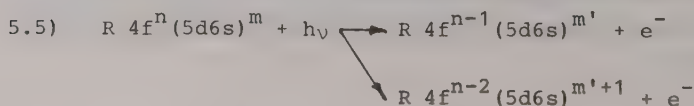
an den SE erwarten könnte. Dabei beschreibt m' die lokale Besetzungszahl des Valenzbandes im Endzustand und ist bei vollständiger Abschirmung durch $m+1$ zu ersetzen. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß es bei Ni das Valenz- und Leitungsband selbst ist, das diesem Endzustandseffekt unterliegt und man daher eher von einem Zusammenbruch des Modells vollständiger Endzustandsabschirmung durch Leitungselektronen als von einem echten shake down-Prozeß sprechen kann.

Die üblichen theoretischen Modelle zur Behandlung von Endzustandseffekten können allerdings auch nicht auf die 4f-Niveaus angewendet werden, da hier die räumliche Anordnung des im Endzustand zu besetzenden Abschirmorbitals im wesentlichen mit der Ladungsverteilung des Photolochs identisch ist und damit die Z+1-Approximation versagt. Betrachtet man den hypothetischen shake down-Prozeß b) in Gleichung 5.3, so erkennt man, daß dieser Prozeß ununterscheidbar wäre von der direkten Photoemission aus dem (5d6s)-Band, eventuell verbunden mit einer shake up-artigen Anregung innerhalb des 4fⁿ-Multipletts. Man erwartet also als Resultat des shake down eine Energieverluststruktur im Valenzbandspektrum, deren Intensität infolge der allgemein schwachen fd-Wechselwirkung als klein gegenüber der d-Bandemission betrachtet werden kann. Verbunden mit der zu erwartenden hohen Linienbreite dieser Verluststruktur erscheint es plausibel, daß solche Effekte im Photoemissionsspektrum nicht beobachtet werden können. Für BIS gelten ähnliche Argumente, nur daß hier anstelle des hypothetischen shake down ein shake up tritt:



Reaktion b) entspricht dabei wiederum dem Übergang in einen unbesetzten Valenzbandzustand und kann damit genauso behandelt werden wie in Photoemission, so daß man auch im BIS-Spektrum keine entsprechenden Endzustandseffekte erwarten sollte.

Abschließend bleibt damit nur noch die Möglichkeit eines shake up-Prozesses bei 4f-Photoionisation zu diskutieren. Ein solcher Prozeß würde formal der Reaktionsgleichung



genügen und damit im Fall eines zweiwertigen SE-Systems zum Auftreten einer dreiwertigen Komponente im Valenzbandspektrum führen. Hinweise auf einen solchen Prozeß scheint es in den Valenzbandspektren von Europium- und Ytterbiummetall zu geben /SLK82/.

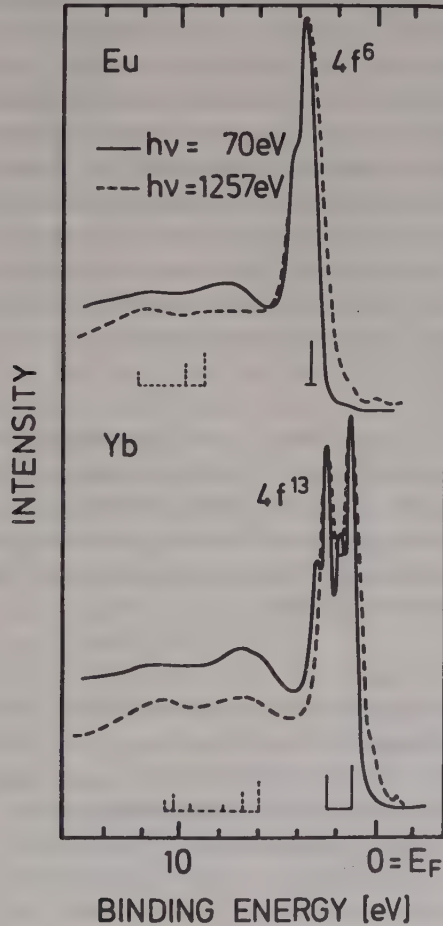


Abb. 5.3 Valenzbandspektren von Eu- und Yb-Metall bei MgK α -Anregung (gestrichelt) und bei Photonenenergien von 70 eV

Abb. 5.3 zeigt entsprechende Spektren aufgedampfter Metallfilme, aufgenommen jeweils bei einer Photonenenergie von 70 eV am Synchrotron in Madison/Wisconsin (durchgezogene Linien) und mit $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung (1257 eV) im VG-ESCA-III-Laborspektrometer (gestrichelt). Die Spektren werden dominiert durch die $4f^6$ - bzw. $4f^{13}$ -Endzustandsmultipletts der zweiwertigen Metalle, wobei das Auftreten von Oberflächenkomponenten bei den 70 eV-Spektren in schöner Weise die unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit der beiden Methoden demonstriert. Zusätzlich zur zweiwertigen Komponente treten bei beiden Metallen Satellitenstrukturen bei höherer Bindungsenergie auf, die auch bei Abkühlung der Probe auf 77 K unverändert bleiben, aber bez. ihrer Struktur eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen. Für Ytterbiummetall wurden diese Satelliten bereits von verschiedenen Autoren beobachtet (z.B. /BHN70/, /ACG80/) und auf dreiwertige Oberflächenkontaminationen (Oxid) zurückgeführt.

Bei den vorliegenden Messungen können derartige Verunreinigungen aufgrund der Präparations- und Meßbedingungen sowie der Reinheit der verwendeten Metalle (99.99 %) jedoch weitgehend ausgeschlossen werden. Als mögliche Erklärung für das Auftreten der Satellitenstrukturen kommen daher shake up-Prozesse infrage.

Tatsächlich stimmen für Ytterbium die Form und die energetische Lage des Satelliten weitgehend mit dem $\text{Yb}4f^{12}$ -Endzustandsmultiplett (Balkendiagramm; vgl. auch Abb. 7.1) überein, wobei die große Linienbreite auf einen Lebensdauereffekt zurückgeführt werden könnte. Bei Europium weicht die Satellitenstruktur aber bez. ihrer energetischen Lage um ca. 2 eV von der erwarteten Position des $\text{Eu}4f^5$ -Endzustandsmultipletts (vgl. Abb. 6.2) ab und kann somit nicht auf denselben shake up-Prozeß wie in Ytterbium zurückgeführt werden. Unerklärlich im Rahmen des shake up-

Modells bleibt für beide Metalle die energieabhängige Intensitätsvariation innerhalb der Satellitenstrukturen, die in den 70 eV-Spektren jeweils den vorderen, niederenergetischen Teil der Doppelstruktur stärker hervortreten läßt. Diese Energieabhängigkeit könnte als Hinweis auf einen Oberflächeneffekt und damit auf die Existenz zweier qualitativ unterschiedlicher Komponenten innerhalb des Satelliten gewertet werden.

Vergleicht man die vorliegenden Spektren mit Rumpfniveau-photoemissionsspektren der Erdalkalimetalle Barium und Strontium /LMA80/, so beobachtet man dort ganz ähnliche Satelliten, die als Plasmonenanregungen interpretiert werden. Entsprechende Energieverlustfunktionen für Oberfläche und Bulk wurden für die reinen Metalle Barium, Strontium, Europium und Ytterbium von Endriz und Spicer auf der Grundlage von Reflektivitätsmessungen berechnet /ESp70/. Vergleicht man die für Europium und Ytterbium abgeleiteten Energieverluste mit dem Abstand der Satellitenstruktur relativ zum Schwerpunkt der $\text{Eu}4f^6$ - bzw. $\text{Yb}4f^{13}$ -Emission, so ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung (Tabelle 5.1). Es liegt daher nahe, den Photoemissionssatelliten als Plasmonenanregung zu interpretieren, wobei die Existenz des niederenergetischen Oberflächenplasmons zwanglos die beobachtete energieabhängige Intensitätsvariation innerhalb des Satelliten erklärt.

Damit gibt es z.Z. keine experimentellen Hinweise auf die Existenz von shake up-Anregungen im Zusammenhang mit 4f-Photoionisation. Zusammenfassend kommt man damit zu dem Schluß, daß im Photoemissions- oder BIS-Spektrum beobachtete 4f-Konfigurationen direkt die Wertigkeit im Anfangszustand widerspiegeln.

Tabelle 5.1

	Oberflächen- verlust [eV]	Bulk- verlust [eV]	Photoemissions- satelliten [eV]	
Eu	8.7(2)	3.9(2)	8.5(2)	3.9(2)
Yb	9.6(2)	4.8(2)	9.5(2)	5.0(2)

5.3 Zusammenfassung

In den Europiumrumpfniveauspektren treten unabhängig von der Wertigkeit im Anfangszustand zwei- und dreiwertige Komponenten auf. Die zweiwertigen Komponenten in den Spektren dreiwertiger Systeme können neben Oberflächenvalenzübergängen auf sogenannten shake down-Prozessen beruhen, bei denen sich die 4f-Besetzungszahl im Endzustand erhöht. Das Auftreten zweiwertiger Komponenten in Rumpfniveauspektren von Eu_2O_3 macht die Existenz solcher Endzustandseffekte in Europiumsystemen wahrscheinlich. Als Umkehrung des shake down konnte in zweiwertigen Systemen ein shake up-Prozeß nachgewiesen werden, bei dem sich im Endzustand die 4f-Besetzungszahl gegenüber dem Anfangszustand verringert.

Für Valenzbandspektren wurde das Fehlen entsprechender Endzustandseffekte diskutiert. Dabei wurde gezeigt, daß auffällige Satellitenstrukturen in den Spektren von Europium- und Ytterbiummetall, die als Hinweis auf shake up-Prozesse bei 4f-Photoionisation hätten dienen können, eindeutig auf Plasmonenanregungen zurückgeführt werden können.

6. Europiumverbindungen mit Übergangsmetallen

6.1 Wertigkeit des Europiums

Die Stabilität $\Delta E_{\text{II,III}}$ der zweiwertigen Konfiguration beträgt für Europium im reinen Metall ca. 1 eV/Atom /Joh79A/ und ist damit so groß, daß Europium auch in den meisten intermetallischen Verbindungen zweiwertig oder gemischtvalent ist /Bus79/. Dreiwertige intermetallische Systeme treten nur in Verbindungen mit stark elektronegativen Elementen wie z.B. den Platinmetallen auf und auch dort nur bei geringen Europiumkonzentrationen. Nach Miedema /Mie76A/ ergeben sich für die stabilsten dreiwertigen Verbindungen Bildungsenthalpiendifferenzen $\Delta H^{2+} - \Delta H^{3+}$ von 1.3 eV, wonach in der Verbindung der $4f^7$ -Grundzustand 0.3 eV oberhalb der Fermikante liegen sollte. An der Oberfläche von reinem Europiummetall beträgt die Stabilität der zweiwertigen Komponente jedoch 1.5 eV /Joh79A/, und geht man davon aus, daß sich die Bildungswärmen an der Oberfläche der Verbindung auf 70 - 80 % des Bulkwerts verringern, so erwartet man für die Position des $4f^7$ -Grundzustands an der Oberfläche der Verbindung einen Wert von ca. 0.5 eV unterhalb der Fermikante und damit das Auftreten eines Oberflächenvalenzübergangs. Da zweiwertiges Europium im Gegensatz zu dreiwertigem paramagnetisch ist, erzeugt ein solcher Valenzübergang eine zweidimensionale magnetische Schicht auf einem unmagnetischen Festkörper, ein sowohl für die Grundlagenforschung wie vielleicht auch für die technische Verwertung interessanter Effekt, der eine nähere Untersuchung dieser Systeme lohnenswert erscheinen läßt.

Zu diesem Zweck wurde eine Serie intermetallischer Verbindungen des Typs EuM_5 ausgewählt, wobei M für die Übergangsmetalle Rh, Ni, Pd, Pt sowie die Edelmetalle Cu und Ag steht. EuNi_5 , EuCu_5 und EuAg_5 kristallisieren in der CaCu_5 -Struktur

und gehören damit zur Klasse der sogenannten Haucke-Verbindungen, die technische Bedeutung als Wasserstoffspeicher besitzen /GTC82/, während die übrigen Verbindungen in der komplizierten SmPt_5 -Struktur kristallisieren (für Referenzen siehe /LBS83/). Mößbauermessungen zeigen, daß Europium in EuCu_5 und EuAg_5 zweiwertig, in allen übrigen Verbindungen aber stabil dreiwertig ist /LBS83/. Aus dem Miedema-Schema ergeben sich für die Differenz der Bildungswärmen $\Delta H^{2+} - \Delta H^{3+}$ bei EuRh_5 , EuNi_5 und EuPt_5 Werte von 1.3 eV/Atom, die zu den größten Werten gehören, die überhaupt bei intermetallischen Europiumverbindungen auftreten und zu einer Stabilisierungsenergie $\Delta E_{\text{II,III}}$ von -0.3 eV/Atom führen. Für EuPd_5 liegt die Stabilisierungsenergie um 0.0 eV/Atom, während sich für EuCu_5 und EuAg_5 positive Werte von 0.6 bzw. 0.9 eV/Atom ergeben. Damit entspricht die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration in EuAg_5 weitgehend dem Wert in reinem Europium. Dieses bei gleicher Stöchiometrie extrem unterschiedliche Verhalten der einzelnen Verbindungen beruht auf dem Abschluß der d-Bänder am Ende der Übergangsmetallserien und macht die ausgewählten Systeme zu einem interessanten Studienobjekt. Entsprechende polykristalline Proben wurden im Lichtbogen unter Argonatmosphäre hergestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse und Mößbauerspektroskopie charakterisiert.

6.2 Rumpfniveauspektren

Abb. 6.1 zeigt Rumpfniveauspektren der $\text{Eu}3d_{5/2}$ -Region, aufgenommen mit $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung im VG-ESCA-III-Laborspektrometer. Zur besseren Orientierung sind die Spektren analog zur Position der entsprechenden Verbindungspartner im Periodischen System angeordnet. Man beachte, daß im Fall von EuAg_5 anstelle der $\text{Eu}3d_{5/2}$ - die $\text{Eu}3d_{3/2}$ -Komponente dargestellt ist, da die $\text{Eu}3d_{5/2}$ -Region bei dieser Anregungsenergie von einer intensiven Ag-Augerlinie überlagert ist. Unabhängig

von der jeweiligen Wertigkeit im Grundzustand zeigen die Spektren aller Verbindungen eine Aufspaltung in zwei- und dreiwertige Komponenten. Für eine quantitative Erfassung wurden die Linienformen dieser beiden Komponenten aus dem EuPd_5 -Spektrum abgeschätzt und unter Zuhilfenahme eines integralen Untergrunds an alle übrigen Spektren angepaßt. Dabei ist auf den kleineren relativen Abstand der beiden Komponenten im $\text{Eu3d}_{3/2}$ -Spektrum zu achten, der auf leicht unterschiedliche Aufspaltungen der $3d^9 4f^n$ -Multipletts in Abhängigkeit von der 4f-Besetzungszahl zurückzuführen ist. Generell ist zu beobachten, daß die Intensität der zweiwertigen Komponente beim Absteigen in der Gruppe des Periodischen Systems abnimmt, beim Fortschreiten in der Periode aber zunimmt.

Da alle Spektren bei einem Basisdruck von 2×10^{-10} Torr aufgenommen und die Proben im Abstand von 5 Minuten mit einer Diamantfeile gereinigt wurden und in den Spektren keine Kontaminationen nachgewiesen werden konnten, muß das Auftreten der dreiwertigen Komponenten in den Spektren von EuCu_5 und EuAg_5 analog zu reinem Europiummetall als shake up-Prozeß gewertet werden. Die unterschiedlichen Intensitäten dieser Komponenten in den beiden Verbindungen lassen dabei auf eine starke Abhängigkeit des Endzustandseffekts von der chemischen Umgebung schließen, die auch bereits an shake down-Prozessen in Verbindungen der leichten Seltenen Erden nachgewiesen wurden (für eine Übersicht siehe z.B. /Fug83/). Die Zunahme der shake up-Intensität beim Übergang von EuCu_5 zu EuAg_5 ist allerdings erstaunlich, da aufgrund der erwarteten Stabilität der 4f-Konfiguration und der Symmetrie der Valenzbänder eine hypothetische fd-Hybridisierung in Cu-Verbindungen größer sein sollte als in Ag-Verbindungen. Andererseits ist aufgrund des großen Atomvolumens der Silberionen der interatomare Abstand benachbarter Europiumionen in EuAg_5 größer als in EuCu_5 . Dadurch wird der Überlapp benachbarter unbesetzter Eu5d-Orbitale kleiner, die

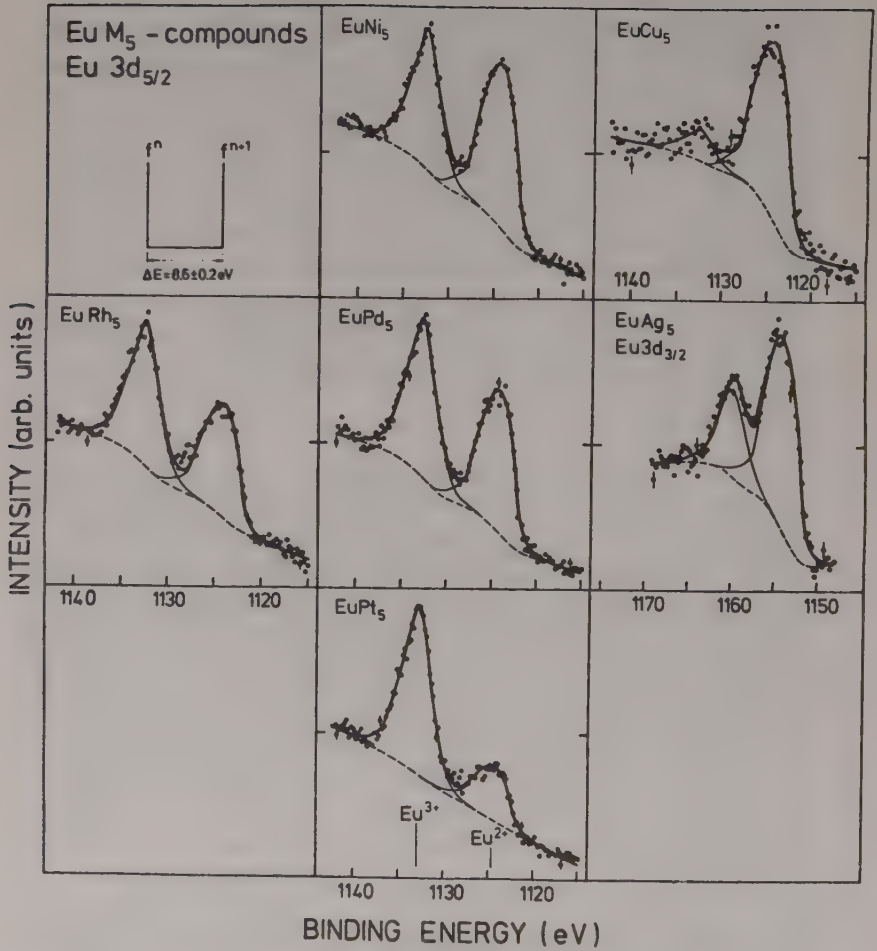


Abb. 6.1 Eu $3d_{5/2}$ -Rumpfniveauspektren zweiwertiger (EuCu₅, EuAg₅) und dreiwertiger EuM₅-Verbindungen

d-Zustände werden lokalisierter und fördern dadurch vielleicht einen atomaren fd-Anregungsprozeß.

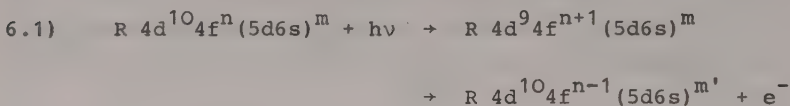
Die Existenz von shake up-Prozessen bei den zweiwertigen Verbindungen zeigt, daß man auch bei den dreiwertigen Verbindungen das Auftreten von Endzustandseffekten nicht ausschließen kann, was eine Erklärung der beobachteten Systematik erschwert, wenn nicht unmöglich macht. Interpretiert man die zweiwertigen Komponenten in diesen Spektren als reinen Endzustandseffekt, so könnte man versuchen, entsprechende Übergangswahrscheinlichkeiten mit der elektronischen Zustandsdichte zu korrelieren. Ein solches Endzustandsmodell ist aber von vornherein zum Scheitern verurteilt, da man in allen dreiwertigen Systemen Oberflächenvalenzübergänge und damit Beiträge von zweiwertigen Anfangszuständen im Spektrum erwartet.

Interpretiert man die zweiwertigen Komponenten als reinen Oberflächeneffekt, so spiegelt die beobachtete Systematik entweder eine Variation der mittleren freien Weglänge oder unterschiedlich stark ausgeprägte Valenzübergänge wider. Legt man theoretische Werte für die reinen Übergangsmetalle /Pen76/ zugrunde, so können nennenswerte Unterschiede in den mittleren freien Weglängen für diese Verbindungen weitgehend ausgeschlossen werden. Als reine Oberflächeneffekte kommen daher nur unvollständige, d.h. stark koordinationsabhängige Oberflächenvalenzübergänge, eine Beteiligung mehrerer Lagen am Valenzübergang oder Oberflächensegregationsprozesse als Erklärung der Systematik infrage. Da man jedoch von einer komplizierten Mischung von Anfangs- und Endzustandseffekten ausgehen muß, läßt sich diese Problematik auf der Grundlage von Rumpfniveauspektroskopie nicht klären.

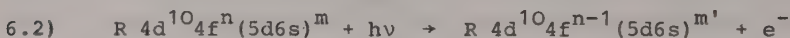
6.3 Valenzbandspektren

Daher wurden am Berliner Elektronensynchrotron BESSY für diese Verbindungen entsprechende Photoemissionsuntersuchungen am Valenzband durchgeführt. Die Messungen erfolgten am SX700-Monochromator mit einem Zylinderspiegelanalysator (CMA) bei einer totalen Auflösung von 0.5 eV.

Abb. 6.2 zeigt eine Serie von Valenzbandspektren von EuPt_5 im Bereich der 4d4f-Resonanz zwischen 120 und 250 eV. Diese Resonanz läßt sich formal verstehen als 4d4f-Dipolübergang mit nachfolgendem Super-Coster-Cronig-Zerfall,



wobei dieser Prozeß mit der direkten Photoemission aus den 4f-Niveaus



interferiert und zu einem typischen Fano-Profil im 4f-Photoionisationswirkungsquerschnitt führt (/LLB80/, /AJB78/). Für Europium ist bei einer Anregungsenergie von 132 eV die 4f-Emission vollständig unterdrückt infolge destruktiver Interferenz der beiden Prozesse /GBK82A/. Ab einer Photonenenergie von 136 eV geht zuerst eine zweiwertige Komponente mit ihrem typischen 4f⁶-Endzustandsmultiplett in die Resonanz, und ab 142 eV tritt zusätzlich das 4f⁵-Endzustandsmultiplett des dreiwertigen Europiums auf, wobei sich oberhalb einer Anregungsenergie von 148 eV bis herauf zu 250 eV das Intensitätsverhältnis der zwei- und dreiwertigen Komponenten nicht mehr wesentlich ändert. Ganz analoge Spektren wurden auch für EuPd_5 und EuAg_5 aufgenommen, wobei in den Spektren der Silberverbindung keine dreiwertige Komponente auftrat (siehe auch Abb. 6.3).

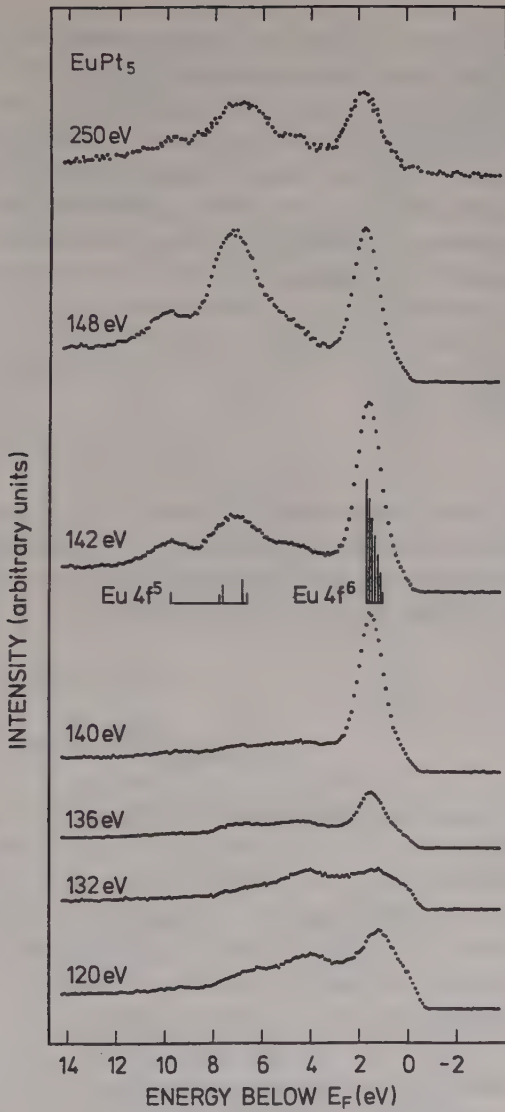
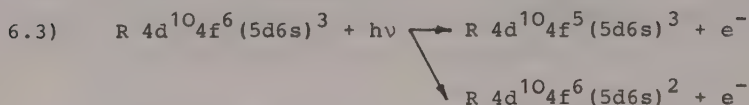
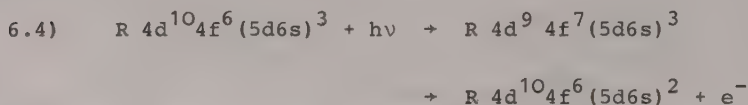


Abb. 6.2 Valenzbandspektren von EuPt_5 in der Region der $4d4f$ -Resonanz

Die Tatsache, daß die zwei- und dreiwertigen Komponenten bei unterschiedlichen Photonenenergien durch die Resonanz gehen, ermöglicht den Beweis, daß es sich bei der zweiwertigen Konfiguration um eine Eigenschaft des Anfangszustands und damit um einen Oberflächenvalenzübergang handelt. Das Auftreten einer zweiwertigen Komponente im Photoemissionsspektrum könnte auch durch einen Endzustandseffekt verursacht werden, bei dem das Photoloch durch Besetzen eines 4f-Niveaus abgeschirmt wird:



Für diesen Prozeß ließe sich ebenfalls eine Resonanzüberhöhung konstruieren, indem man den im Anschluß an die 4d4f-Anregung auftretenden Super-Coster-Cronig-Zerfall durch einen einfachen Auger-Prozeß ersetzt:



Da dieser Prozeß aber an die 4d4f-Anregung im dreiwertigen Ion gekoppelt ist, sollte er parallel mit der dreiwertigen Komponente durch die Resonanz gehen. Die Tatsache, daß die zweiwertige Komponente aber getrennt von der dreiwertigen zuerst durch die Resonanz geht, ist ein starkes Argument für eine Anfangszustandseigenschaft, d.h. einen Oberflächenvalenzübergang in diesem System.

Abb. 6.3 zeigt Valenzbandspektren von EuAg_5 , EuRh_2 , EuPd_5 und EuPt_5 , aufgenommen bei einer Photonenenergie von 148 eV. EuRh_2 ist eine homogen gemischtvalente Verbindung mit einer mittleren Valenz des Europiums von 2.8 /NCW77/. Die verwendete Probe ist mit der aus der angegebenen Referenz

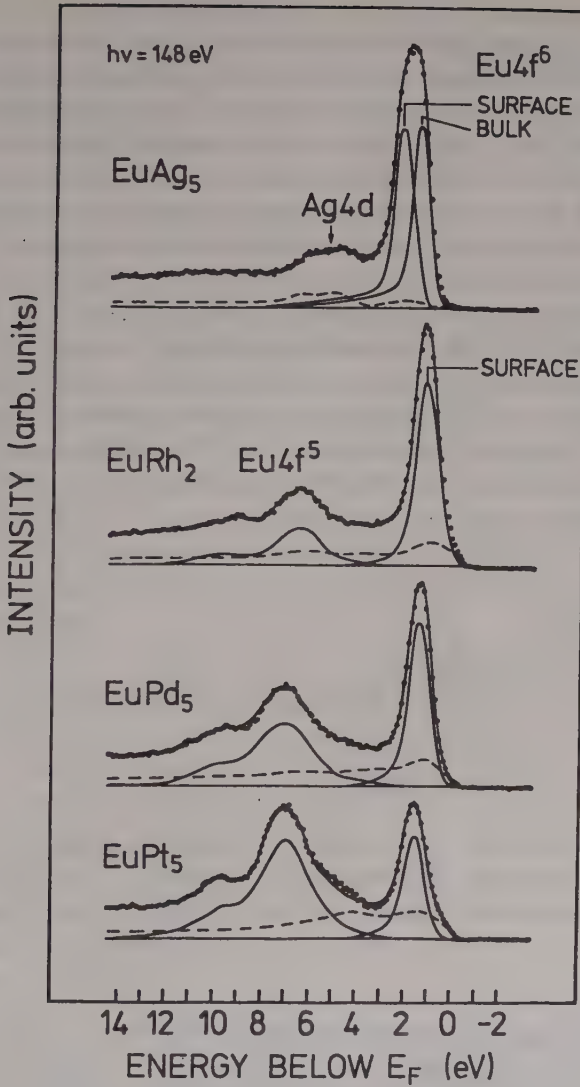


Abb. 6.3 Valenzbandspektren von EuAg_5 , EuRh_2 , EuPd_5 und EuPt_5 . Gestrichelt die d-Band-Emission bei $h\nu = 132 \text{ eV}$

identisch. Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.3 entsprechen dem Ergebnis eines Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate, wobei das EuAg_5 -Spektrum durch zwei gegeneinander verschobene $4f^6$ -Multipletts, die übrigen drei Spektren aber durch Überlagerung eines $4f^5$ - und eines $4f^6$ -Endzustandsmultipletts beschrieben werden konnten. Um den Einfluß der d-Bänder im Spektrum zu berücksichtigen, wurden entsprechende, bei 132 eV aufgenommene Spektren als Untergrund verwendet, da bei dieser Anregungsenergie die $4f$ -Emission weitgehend unterdrückt ist (siehe Abb. 6.2). Als Linienform wurden Doniach-Šunjić-Linien angesetzt, überlagert mit einem integralen Streuuntergrund. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Analyse (Intensitätsverhältnisse $I^{\text{Obfl}}/I^{\text{Bulk}}$ sowie Linienbreitparameter γ und Bindungsenergien E_B für die Oberflächen- und Bulkkomponenten) sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1

	$I^{\text{Obfl}}/I^{\text{Bulk}}$	$\gamma^{\text{Obfl}} [\text{eV}]$	$\gamma^{\text{Bulk}} [\text{eV}]$	$E_B^{\text{Obfl}} [\text{eV}]$	$E_B^{\text{Bulk}} [\text{eV}]$
EuAg_5	0.98 (3)	0.13 (5)	0.13 (5)	1.9 (1)	1.13 (5)
EuRh_2	1.55 (3)	0.39 (5)	0.76 (10)	0.5 (1)	5.8 (1)
EuPd_5	0.66 (2)	0.24 (5)	1.04 (10)	0.6 (1)	6.2 (1)
EuPt_5	0.31 (1)	0.20 (5)	0.85 (10)	0.6 (1)	5.9 (1)

Beginnt man mit der Diskussion bei der zweiwertigen Verbindung EuAg_5 , so stellt man zunächst fest, daß das Valenzbandspektrum im Gegensatz zum Eu3d -Rumpfniveauspektrum keine shake up-Struktur zeigt. Die breite Struktur bei 6 eV Bindungsenergie rührt von dem abgeschlossenen Ag4d -Band her, das wie im reinen Silber ca. 4 eV von der Fermikante abge-

setzt ist. Besonders deutlich wird diese Zuordnung in Abb. 6.4, wo ein entsprechendes Spektrum gezeigt ist, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 120 eV. Bei dieser Anregungsenergie haben die Ag4d- und Eu4f-Niveaus vergleichbare Photoionisationswirkungsquerschnitte, und man erkennt deutlich die typische Aufspaltung des Ag4d-Bandes /SWH74/ sowie die Aufspaltung der 4f-Emission in eine Bulk- und eine Oberflächenkomponente.

Für die Bindungsenergie der Bulkkomponente ergibt der Fit 1.15 eV, für die Oberflächenkomponente 1.90 eV und damit chemische Verschiebungen für Bulk und Oberfläche von 0.45 bzw. 0.30 eV. Diese Werte sind recht interessant, da zum einen dadurch wieder die 70 %-Korrelation zwischen den chemischen Verschiebungen in Bulk und Oberfläche bestätigt wird. Zum anderen beträgt nach Miedema /Mie76B/ die Differenz der Bildungswärmen zwischen zwei- und hypothetisch dreiwertigem EuAg₅ nur 0.1 eV/Atom, daher ergibt sich für die chemische Verschiebung im Bulk:

$$\begin{aligned}\Delta S_{M,V}^{2+} &= (\Delta H^{2+} - \Delta H^{3+}) + E_{imp}^{Met} - E_{imp}^{Verb} \\ &= 0.1 \text{ eV} + 0.6 \text{ eV} - E_{imp}^{Verb}\end{aligned}$$

Aus der gemessenen Verschiebung von 0.45 eV ergibt sich damit $E_{imp}^{Verb} = 0.25 \text{ eV}$, ein Wert, der für die Bindungsenergie zweiwertiger Komponenten in gemischtvalenten Systemen typisch ist /KRE82/ und damit einen vernünftigen Wert für die Lösungswärme darstellt.

Geht man davon aus, daß analog zu den reinen Übergangsmetallen die mittlere freie Weglänge in allen EuM₅-Verbindungen näherungsweise gleich ist /Pen76/, so kann man das Intensitätsverhältnis $I_{Obfl/Bulk}^{Obfl/Bulk}$ der Oberflächen- und Bulkkomponenten in EuAg₅ als Standard für die Oberflächenempfind-

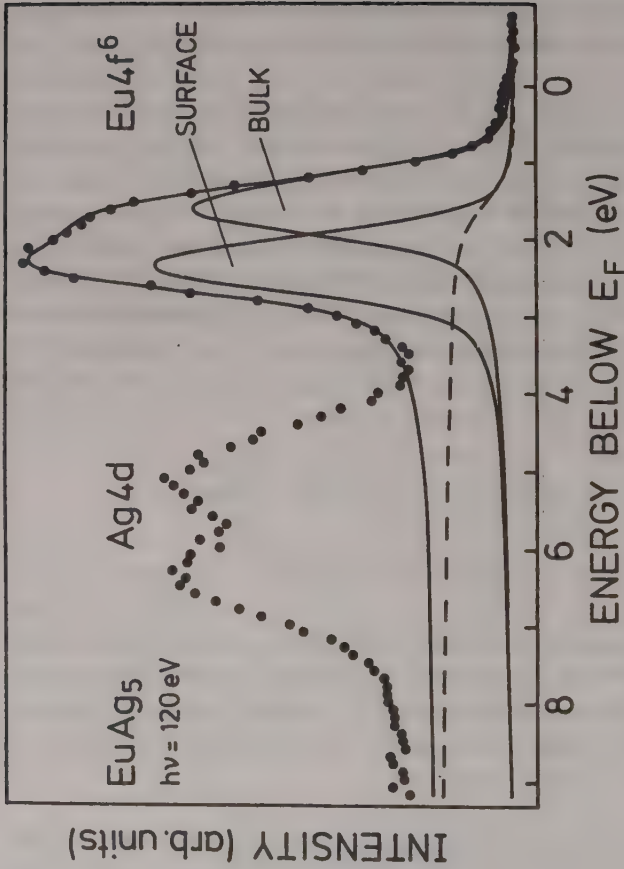


Abb. 6.4 Valenzbandspektren von EuAg_5 . Gestrichelt der Streuuntergrund

lichkeit bei der entsprechenden Photonenenergie betrachten. Vergleicht man diesen Standard mit dem Verhältnis der zweiwertigen zur dreiwertigen Komponente in den übrigen Verbindungen (unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei einem dreiwertigen Europiumion 6, bei einem zweiwertigen aber 7 4f-Elektronen bei der Emission zur Verfügung stehen), so ergibt sich, daß dieses Verhältnis bei gemischtvalentem EuRh_2 deutlich über, bei den dreiwertigen Verbindungen aber unter dem Standard liegt.

Setzt man bei EuRh_2 einen vollständigen Oberflächenvalenzübergang voraus, so ergibt sich nach Abzug des Oberflächenstandards eine mittlere Valenz von 2.65 ± 0.05 , ein Ergebnis, das etwas unter dem Literaturwert von 2.8 liegt. Man sollte jedoch berücksichtigen, daß dieser Literaturwert aus $\text{Eu}4d$ -Rumpfniveauspektren ohne Berücksichtigung von Oberflächen- und Endzustandseffekten ermittelt wurde und daher nur mit Vorsicht zu verwenden ist. Ferner sollte man bedenken, daß die mittlere Valenz in oberflächennahen Schichten infolge von Gitterrelaxationen /Gup81/ zur niedrigeren Valenz hin geändert sein kann, was bei der hohen Oberflächenempfindlichkeit im betrachteten Energiebereich zu kleineren Werten als bei 4d-Spektroskopie mit $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung führen kann.

Kritischer ist die Anwendung des EuAg_5 -Standards auf die beiden dreiwertigen Verbindungen, da die Messungen an den SE-Dialuminiden darauf hindeuten scheinen, daß aufgrund stärkerer 4f-Streuung die mittlere freie Weglänge in zweiwertigen bzw. gemischtvalenten Systemen niedriger ist als in dreiwertigen Verbindungen. Man sollte aber bedenken, daß bei den im betrachteten Energiebereich zu erwartenden niedrigen mittleren freien Weglängen die Oberflächenatome das Hauptstreuungszentrum für die Bulkemission darstellen und somit ein Oberflächenvalenzübergang de facto aus einem dreiwertigen ein zweiwertiges System macht. Insbesondere gibt es keinen Grund, für die beiden dreiwertigen Verbindungen unterschiedliche mittlere freie Weglängen anzunehmen, so daß man aus den

Intensitätsverhältnissen schließen muß, daß an der Oberfläche von EuPt_5 nur etwa jedes zweite Europiumion einem Valenzübergang unterliegt. Dabei kann es sich jedoch nicht um einen homogen gemischtvalenten Zustand handeln, da die zweiwertige Komponente mit 0.6 eV deutlich von der Fermikante abgesetzt ist. Es scheint daher eher ein koordinationsabhängiger Effekt vorzuliegen. Da die zweiwertige Konfiguration an der Oberfläche nur schwach stabilisiert ist, genügen bereits leichte Abweichungen von der mittleren Koordination, um den Oberflächenvalenzübergang zu unterdrücken. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse in den einzelnen Verbindungen, die auch schon in den Rumpfniveauspektren beobachtet werden konnten, spiegeln damit Unterschiede in den Bindungsverhältnissen und der lokalen Koordination an der Oberfläche wider, wobei diese Größen nicht zuletzt von der Masse und dem Volumen der an der Verbindung beteiligten Übergangsmetallionen abhängen werden.

Auf eine breite Verteilung unterschiedlicher Koordinationen an der Oberfläche weisen auch die gegenüber EuAg_5 erhöhten Linienbreiten der Oberflächenkomponenten hin, die zudem für EuPd_5 und EuPt_5 verschiedene Werte annehmen und damit auf Unterschiede in der Oberflächenstruktur der beiden Verbindungen hinweisen. Die wesentlich größere Linienbreite bei EuRh_2 beruht dagegen auf der Überlagerung der nicht aufgelösten zweiwertigen Oberflächen- und Bulkkomponenten.

Überraschend ist die Beobachtung, daß die zweiwertigen Oberflächenkomponenten in EuPd_5 und EuPt_5 die gleiche Bindungsenergie besitzen. Die Differenz der Bildungswärmen $\Delta H^{2+} - \Delta H^{3+}$ ist nach dem Miedema-Schema für EuPt_5 um 0.4 eV/Atom größer als für EuPd_5 /Mie76B/, und geht man für die Oberfläche von einer Reduzierung dieses Wertes von 20 - 30 % aus, so ergibt sich eine Bindungsenergieverschiebung von 0.3 eV, die deutlich zu beobachten sein müßte. de Chatel und de Boer /CBo81/ berechnen auf der Basis des

Miedema-Schemas hypothetische Photoemissionsbindungsenergien für die $4f^6$ -Konfiguration im Bulk zu 0.0 eV für EuPd_5 und -0.4 eV für EuPt_5 . Verwendet man die 70 %-Korrelation für die chemische Verschiebung im Bulk und an der Oberfläche, die speziell bei zweiwertigen Eu-Pd-Systemen sehr gut erfüllt ist /MGP82/, so erhält man für die theoretisch erwarteten Bindungsenergien der zweiwertigen Oberflächenkomponenten Werte von 1.1 eV bei EuPd_5 und 0.8 eV bei EuPt_5 . Der gemessene Wert von 0.6 eV ist bei EuPt_5 also nur wenig kleiner als der theoretisch vorausgesagte, bei EuPd_5 ergeben sich aber bereits Abweichungen von 0.5 eV, die darauf hindeuten scheinen, daß das Miedema-Schema auf Palladium-Systeme nicht anzuwenden ist (siehe auch Kapitel 7). Bei den dreiwertigen Bulkkomponenten ergeben sich allerdings bessere Übereinstimmungen. Ersetzt man dreiwertiges Europium durch Yttrium und formal vierwertiges durch Haffnium, so erhält man für die Differenz der Bildungswärmen $\Delta H^{3+} - \Delta H^{4+}$ Werte von 0.0 eV bei EuPt_5 und 0.3 eV bei EuPd_5 . Nimmt man an, daß die Impurity-Terme in beiden Verbindungen von gleicher Größe sind, so unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen nur durch die Differenz der Bildungswärmen. Das $\text{Eu}4f^5$ -Multipllett sollte also in EuPd_5 gegenüber der Position in EuPt_5 um 0.3 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben sein, was in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten steht.

6.4 Zusammenfassung

Rumpfniveauphotoemissionsspektren intermetallischer EuM_5 -Verbindungen ($M = \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$ und Ag) zeigen unabhängig von der Wertigkeit des Europiums im Anfangszustand Aufspaltungen in zwei- und dreiwertige Komponenten, deren relative Intensitäten zueinander systematisch mit der Position des jeweiligen Übergangsmetalls im Periodischen System variieren. Dabei nimmt die Intensität der zweiwertigen Kom-

ponente beim Absteigen in der Gruppe ab, beim Fortschreiten in der Periode aber zu. Dieses Phänomen kann mittels Rumpfniveauspektroskopie nicht geklärt werden, da offensichtlich eine Überlagerung von Anfangs- und Endzustandseffekten vorliegt.

Das Valenzbandspektrum von zweiwertigem EuAg_5 zeigt keine dreiwertige Komponente, womit sich bestätigt, daß shake up-Prozesse auf Photoionisation energetisch tiefliegender Rumpfniveaus beschränkt sind. Bei Valenzbandspektren von dreiwertigem EuPd_5 und EuPt_5 kann aus dem unterschiedlichen Verhalten der zwei- und dreiwertigen Komponenten im Bereich der $4d4f$ -Resonanz auf einen Oberflächenvalenzübergang geschlossen werden. Analog zur Rumpfniveauspektroskopie beobachtet man bei EuPd_5 und EuPt_5 unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der zwei- und dreiwertigen Komponenten, die sich als koordinationsabhängige, unvollständige Valenzübergänge deuten lassen.

7. SE-PALLADIUMVERBINDUNGEN

7.1 Europium-Palladiumverbindungen

Wie in Kapitel 6 beobachtet werden konnte, ergeben sich Schwierigkeiten bei Anwendung des Miedema-Schemas auf die Verbindung EuPd_5 . Es erscheint daher interessant, das Verhalten von SE-Palladiumverbindungen näher zu untersuchen. Eine Untersuchung dieser Art ist die von Murgai et al. /MGP82/ ausgeführte Photoemissionsstudie am System Europium-Palladium. Ihre Ergebnisse sind zusammen mit Photoemissionsdaten der homogen gemischtvalenten Verbindung EuPd_2Si_2 /SMR82/ und den nach Miedema /Mie76B/ erwarteten Stabilitäten $\Delta E_{\text{II,III}}$ in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.1

	Valenz	$\Delta E_{\text{II,III}}$ [eV]	$E_{\text{B}}^{2+, \text{Bulk}}$ [eV]	$E_{\text{B}}^{2+, \text{Obfl}}$ [eV]
EuPd	2	0.3	0.8 (1)	1.65 (10)
EuPd_2	2	0.1	0.75 (10)	1.55 (10)
EuPd_3	3	0.1	-	0.9 (1)
EuPd_5	3	0.1	-	0.9 (1)
EuPd_2Si_2	2.8	:= 0.0	0.3 (1)	1.4 (1)

Betrachtet man zunächst die Werte für die beiden zweiwertigen Systeme, so besteht offensichtlich eine deutliche Diskrepanz zwischen den gemessenen Bindungsenergien im Bulk und der nach Miedema vorausgesagten Stabilität der zweiwertigen Konfiguration, ein Widerspruch, aus dem man auf einen hohen Impurity-Beitrag zur Photoemissionsbindungsenergie schließen könnte. Die Richtigkeit einer solchen Annahme scheint sich zu bestätigen, wenn man die Valenzänderung des Europiums beim Übergang von EuPd_2 nach EuPd_3 betrachtet.

Haben sich die gemessenen Bindungsenergien bei Erhöhung der Pd-Konzentration von 50 at % in EuPd auf 67 at % in EuPd_2 kaum verändert, so führt eine weitere Vergrößerung der Pd-Konzentration auf 75 at % plötzlich zu einer effektiven Verschiebung von mehr als 0.8 eV, ein Ergebnis, das in krassem Widerspruch zu den Voraussagen des Miedema-Schemas steht, sofern nicht die Größe der gemessenen Bindungsenergien durch einen Impurity-Term der Größenordnung 0.6 eV verursacht werden.

Gegen derart große Lösungswärmen in intermetallischen Palladiumsystemen sprechen allerdings die Meßergebnisse am elektronisch verwandten, homogen gemischtvalenten System EuPd_2Si_2 , bei dem sich aus der energetischen Position der zweiwertigen Bulkkomponente relativ zur Fermikante unmittelbar ein Impurity-Term von 0.3 eV ergibt. Ebenfalls gegen einen großen Impurity-Term spricht das Verhalten der 4f-Bindungsenergien an der Oberfläche. Zwischen den beiden zweiwertigen Verbindungen ergeben sich dabei keine nennenswerten Unterschiede, und die chemischen Verschiebungen an der Oberfläche sind mit den entsprechenden Werten der Bulklinien über einen Faktor 0.7 korreliert. Die beiden dreiwertigen Verbindungen zeigen erwartungsgemäß einen Oberflächenvalenzübergang, wobei sich jedoch die 4f-Bindungsenergie der zweiwertigen Komponente um 0.7 eV gegenüber dem entsprechenden Wert an der Oberfläche der zweiwertigen Verbindungen verschiebt. Da man davon ausgehen kann, daß die Impurity-Terme in EuPd_2 und EuPd_3 von gleicher Größenordnung sind, beruht diese Verschiebung ausschließlich auf Unterschieden in der Differenz der Bildungswärmen. Wendet man die gefundene 70 %-Korrelation der chemischen Verschiebungen im Bulk und an der Oberfläche auch auf die dreiwertigen Verbindungen an, so ergibt sich für eine hypothetische zweiwertige Bulkkomponente eine Verschiebung von 1 eV gegenüber dem entsprechenden Wert in den zweiwertigen Verbindungen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Messungen, aber in völligem Widerspruch zu den Voraussagen des Miedema-Schemas.

Es ist daher sicherlich interessant, diesem Widerspruch weiter nachzugehen, um daraus vielleicht auf ein allgemeines Verhalten von Palladiumverbindungen schließen zu können.

7.2 Ytterbium-Palladiumverbindungen

Zu diesem Zweck wurde eine systematische Untersuchung an Yb-Pd-Verbindungen durchgeführt. Polykristalline Proben der Verbindungen YbPd, Yb_3Pd_4 und YbPd_3 wurden im Lichtbogen unter Argonatmosphäre hergestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. YbPd kristallisiert in der CsCl-Struktur und ist ein homogen gemischtvalentes System mit einer mittleren Valenz von 2.8 /IOP80/. In Yb_3Pd_4 und YbPd_3 ist Ytterbium dreiwertig, YbPd_3 kristallisiert in der kubischen AuCu_3 -Struktur, und Yb_3Pd_4 bildet einen eigenen Strukturtyp /IPa73/.

Abb. 7.1 zeigt untereinander Valenzbandspektren von YbPd_3 , Yb_3Pd_4 und YbPd, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 120 eV. Die Messungen wurden mit dem elliptischen Spiegelanalysator der Arbeitsgruppe C.Horn am Toroidgittermonochromator TGM3 am Berliner Elektronensynchrotron BESSY durchgeführt. Da sich das Spektrometer zum Zeitpunkt der Messung noch in der Aufbau- und Testphase befand, ist die erreichte Auflösung von 0.8 eV noch relativ schlecht, reicht aber zur Beobachtung der interessierenden Phänomene aus. Die Spektren werden dominiert von den $4f^{13}$ - und $4f^{12}$ -Endzustandsmultipletts des zwei- bzw. dreiwertigen Ytterbiums, überlagert von einem näherungsweise linearen Untergrund. Ein Beitrag des Pd4d-Bandes kann weitgehend vernachlässigt werden, da der Photoemissionswirkungsquerschnitt der Pd4d-Niveaus bei dieser Anregungsenergie sein Cooper-Minimum erreicht. So lassen sich die Spektren unter Verwendung der entsprechenden Endzustandsmultipletts /Ger82/ bei Zugrunde-

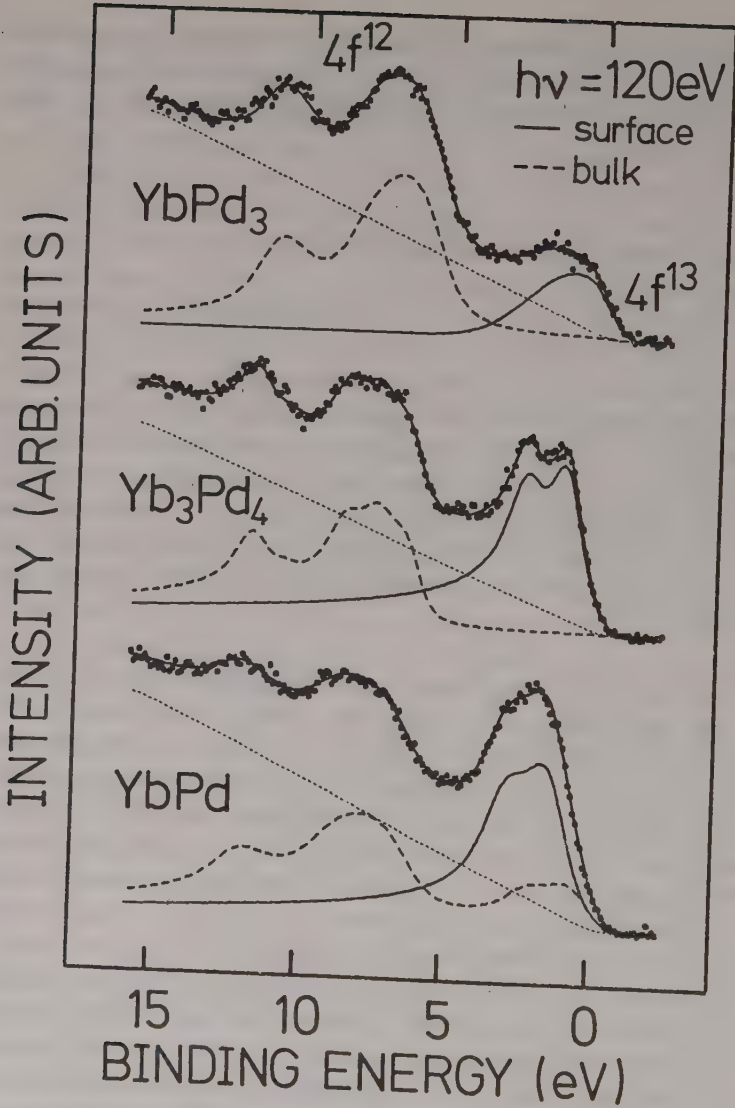


Abb. 7.1 Valenzbandspektren von YbPd_3 , Yb_3Pd_4 und YbPd . Gestrichelt der Beitrag der 4f-Bulkemission, punktiert der Untergrund. Das durchgezogene Subspektrum entspricht der 4f-Oberflächenemission.

legung einer Doniach-Šunjić-Linienform und einer Kombination aus linearem und integralem Untergrund befriedigend beschreiben. Die durch die Meßpunkte laufenden Kurven entsprechen den Ergebnissen des Fits, darunter sind als Subspektren die Beiträge der Oberfläche (durchgezogene Linie), des Bulks (gestrichelt) und des Untergrundes (punktiert) angedeutet. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß im Fall des $\text{Yb}4f^{12}$ -Multipletts die von Gerken /Ger82/ berechneten energetischen Lagen der Multiplettkomponenten mit einem Faktor von 1.1 gespreizt werden mußten, ein Effekt, der auch bei YbPd_2Si_2 beobachtet werden konnte /SFK83/. Bei den zweiwertigen Komponenten wurde abweichend von der Multiplizität das Intensitätsverhältnis der $4f_{5/2}$ - zur $4f_{7/2}$ -Komponente wie in reinem Ytterbium auf 0.65 festgehalten. Die wesentlichen Ergebnisse der numerischen Analyse sind mit entsprechenden Werten für das homogen gemischtvalente System YbPd_2Si_2 und den aufgrund des Miedema-Schemas erwarteten Stabilitäten $\Delta E_{\text{II,III}}$ /BDM79/ in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

Tabelle 7.2

	Valenz	$\Delta E_{\text{II,III}}$ [eV]	$E_{\text{B}}^{2+, \text{Bulk}}$ [eV]	$E_{\text{B}}^{3+, \text{Bulk}}$ [eV]	$E_{\text{B}}^{2+, \text{Ofl}}$ [eV]
YbPd	2.8	-0.4	0.3(1)	6.2(2)	1.2(2)
Yb_3Pd_4	3	-0.5	-	6.4(1)	1.3(2)
YbPd_3	3	-0.6	-	5.9(1)	0.7(2)
YbPd_2Si_2	2.8	:= 0.0	0.3(1)	6.0(1)	1.2(1)

Die Verbindung YbPd ist ein homogen gemischtvalentes System, die Form des Spektrums im Bereich der zweiwertigen Komponente spricht auch deutlich für die Überlagerung von zwei $4f^{13}$ -Doubletts. Da sich die Bulk- und Oberflächenkomponenten infolge der apparativ bedingten schlechten Auflösung im Spektrum nicht direkt voneinander trennen lassen, mußte bei der numerischen Analyse von einer festen Korrelation der Bindungsenergien ausgegangen werden. Dafür konnte die beobachtete 70 %-Korrelation der chemischen Verschiebungen im Bulk und an der Oberfläche ausgenutzt werden, die in EuPd und EuPd_2 in idealer Weise erfüllt ist und damit auch sicher für YbPd eine brauchbare Näherung darstellt. Darüber hinaus wurde die Intensität der zweiwertigen Bulkkomponente gemäß einer mittleren Valenz von 2.8 an die Intensität der dreiwertigen Komponente gekoppelt. Mit diesen beiden Randbedingungen ergibt der Fit für die Bindungsenergie der zweiwertigen Bulkkomponente einen Wert von 0.3 eV, der gut mit entsprechenden Werten für YbPd_2Si_2 /SFK83/ und EuPd_2Si_2 /SMR82/ übereinstimmt und zeigt, daß die Impurity-Terme in Palladiumsystemen keineswegs ungewöhnlich groß sind. Darüber hinaus wird deutlich, daß das Miedema-Schema die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration, die bei einem homogen gemischtvalenten System definitionsgemäß gleich Null ist, beträchtlich unterschätzt, was entsprechende Rückschlüsse auf die Verbindung EuPd zuläßt.

Die Erhöhung der Pd-Konzentration von 50 auf 57 at % führt in Yb_3Pd_4 zur Stabilisierung der dreiwertigen Konfiguration im Bulk. Das Spektrum läßt sich daher durch eine Überlagerung eines $4f^{12}$ -Multipletts mit einem einzigen $4f^{13}$ -Doublett beschreiben, wobei letzteres dem erwarteten Oberflächenvalenzübergang entspricht. Anders als im Fall von EuPd_2 und EuPd_3 ist bei den Verbindungen YbPd und Yb_3Pd_4 die Valenzänderung im Bulk nicht mit einer sprunghaften Änderung der 4f-Oberflächenbindungsenergie verknüpft, sondern analog zu EuPd und EuPd_2 bewirkt die Erhöhung der Pd-Konzentration keine nennenswerte Verschiebung der Oberflächenlinien.

Dieses Verhalten ändert sich jedoch, wenn man zur ebenfalls dreiwertigen Verbindung YbPd_3 übergeht. Ähnlich wie in EuPd_3 beobachtet man eine Verschiebung der Oberflächenkomponente um 0.5 eV auf 0.7 eV Bindungsenergie, die im Gegensatz zu EuPd_3 mit einem starken Intensitätsverlust der zweiwertigen Oberflächen- gegenüber der dreiwertigen Bulkkomponente verbunden ist. Darüber hinaus erfolgt eine starke Erhöhung der Linienbreite, die ein Auflösen des Spin-Bahn-Doublets nicht mehr möglich macht. Die verbliebene Struktur ist zudem äußerst sauerstoffempfindlich: Selbst bei einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr war sie wenige Minuten nach Reinigung der Probenoberfläche im Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß es sich bei dem Oberflächenvalenzübergang um einen stark koordinationsabhängigen Effekt handelt, der an der Oberfläche auf Stufen- und Eckenplätze beschränkt ist. Für eine solche Interpretation sprechen nicht nur die gegenüber Yb_3Pd_4 beobachtete niedrige Intensität und hohe (koordinationsbedingte) Linienbreite, sondern auch die für Ytterbium-Systeme atypische hohe Sauerstoffempfindlichkeit. Stufen bilden bevorzugte Adsorptionsplätze für alle Klassen von Oberflächenadsorbaten, und so ist es verständlich, daß an solchen Plätzen befindliche Metallionen als erste einer Oxidation ausgesetzt sind. Geht man von dieser Interpretation aus, so ist die beim Übergang von Yb_3Pd_4 zu YbPd_3 beobachtete Verschiebung der zweiwertigen Oberflächenkomponenten eher zu klein, und für die Verschiebung einer hypothetischen zweiwertigen Bulkkomponente erhält man ähnlich wie in EuPd_2 und EuPd_3 einen Wert um 0.7 eV.

Zusammenfassend ergibt sich damit für die Systeme Eu-Pd und Yb-Pd ein einheitliches Bild. Die Impurity-Terme sind nur von der Größenordnung 0.3 eV, die gemessenen Photoemissionsbindungsenergien somit ein Maß für die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration. Diese beobachteten Stabilitäten weichen dabei stark von den auf der Grundlage des Miedema-Sche-

mas berechneten Werten ab. Für Verbindungen des Typs SEPd sowie solche mit leichtem Pd-Überschuß unterschätzt das Miedema-Schema die Stabilität der zweiwertigen Komponente um ca. 0.5 eV/Atom. Beim Übergang zu Verbindungen des Typs SEPd_3 ändert sich die Stabilität sprunghaft um etwa 1 eV. Geht man aufgrund der Photoemissionsmessungen von einer Stabilität der zweiwertigen Komponente im Bulk von 0.5 eV/Atom in EuPd und 0.0 eV/Atom in YbPd aus, so erhält man damit für die Stabilität in EuPd_3 - 0.5 eV und für YbPd_3 - 0.7 eV.

7.3 Unbesetzte Zustandsdichte in SEPd_3 -Verbindungen

Die für die SEPd_3 -Verbindungen bestimmten Stabilitätswerte lassen sich direkt mit Hilfe der Bremsstrahlungsisochromat-spektroskopie überprüfen. Dazu wurden neben YbPd_3 polykristalline Proben von EuPd_3 und LuPd_3 im Lichtbogen unter Argonatmosphäre hergestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (AuCu_3 - Struktur /GPS72/).

Abb. 7.2 zeigt BIS-Spektren der drei Verbindungen, aufgenommen mit einer Auflösung von 0.8 eV. Beginnt man mit LuPd_3 als dem elektronisch einfachsten System, so ist das Spektrum durch eine scharfe Stufe an der Fermikante und zwei hügelige Strukturen bei ca. 3 und 7 eV bestimmt, von denen die erste relativ scharf und intensiv, die zweite jedoch wesentlich breiter und niedriger ist. Das Spektrum läßt sich numerisch beschreiben, indem man einer Stufenfunktion zwei Gaußkurven und einen dem Integral dieser Kurven proportionalen Untergrund überlagert. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit, die schraffierten Rechtecke kennzeichnen Breite und Intensität der verwendeten Gaußkurven.

Bei YbPd_3 wurde ein analog strukturierter Untergrund (strichpunktiert) vorausgesetzt und mit einer einzelnen Doniach-

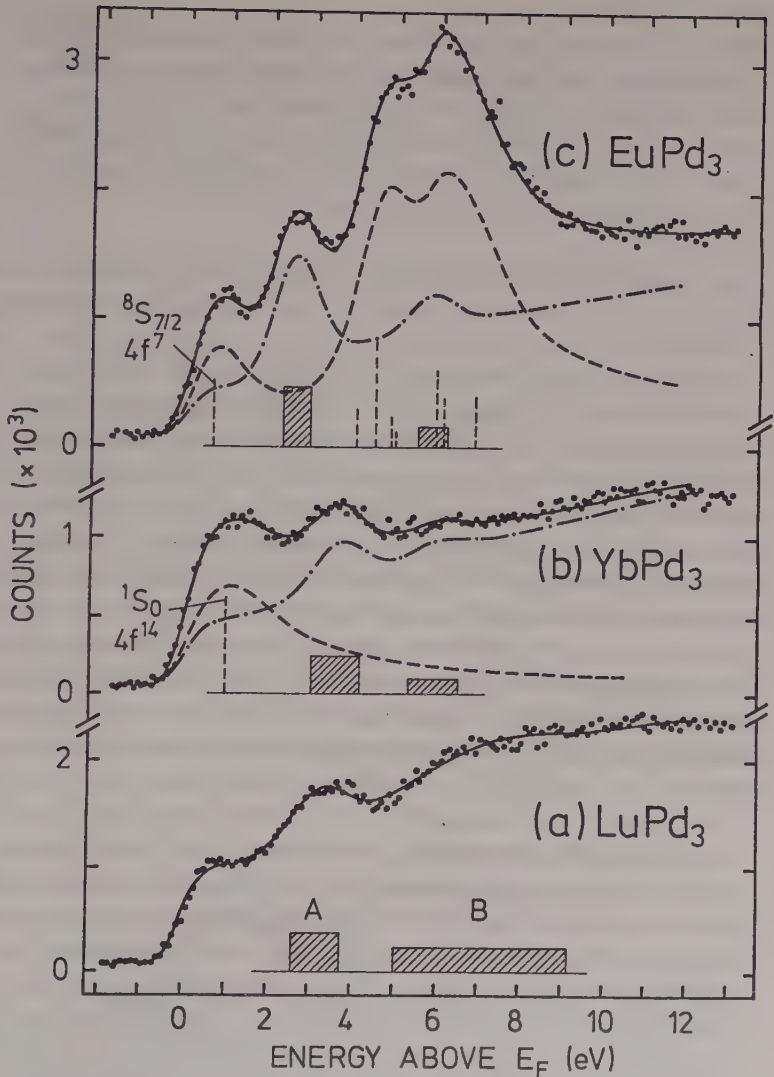


Abb. 7.2 BIS-Spektren von EuPd_3 , YbPd_3 und LuPd_3 .
Beiträge der $4f$ -Multipletts gestrichelt, der
Valenzbandzustände strichpunktiiert.

Šunjić-Linie zur Beschreibung des $\text{Yb}4f^{14}$ -Endzustands überlagert. Die durchgezogene Linie repräsentiert wieder den Fit, dem gestrichelt bzw. strichpunktiert die Beiträge der $4f$ - und Valenzbandemission als Subspektren beigelegt sind. Die gestrichelte senkrechte Linie entspricht dem $1s_0$ -Zustand der 14 $4f$ -Elektronen.

Analog wurde bei EuPd_3 -Verfahren, dem Untergrund anstelle einer einzelnen DS-Linie jedoch ein $4f^7$ -Endzustandsmultiplett überlagert. Dabei ließen sich die Multiplettlinien mit jeweils ein und derselben DS-Linienform beschreiben, eine Vergrößerung der Linienbreite mit zunehmendem Abstand von der Fermikante, wie von Lang et al. /LBC81/ vorgeschlagen, erwies sich dabei nicht als nötig. Der bei Photoemission beobachtete Oberflächenvalenzübergang bei EuPd_3 und YbPd_3 braucht bei der Analyse nicht explizit berücksichtigt zu werden, da die Oberfläche bei der in diesem Energiebereich zu erwartenden großen mittleren freien Weglänge nur etwa 10 % der Gesamtemission ausmacht, zweiwertiges Eu nur ein relativ intensitätsschwaches $4f^8$ -Endzustandsmultiplett 8 eV oberhalb der Fermikante beiträgt /LBC81/ und zweiwertiges Yb wegen der abgeschlossenen $4f$ -Schale überhaupt nicht beobachtet werden kann.

Die wichtigsten Ergebnisse der numerischen Analyse (energetische Abstände E_U relativ zur Fermikante für die niedrigste $4f$ -Multiplettkomponente und die SE5d-Bänder sowie Linienbreitenparameter γ der $4f$ -Linien) sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt. Zunächst ergibt sich, daß sich die gemessenen energetischen Positionen der $4f$ -Endzustandsmultipletts mit 0.67 für EuPd_3 und 0.93 für YbPd_3 in guter Übereinstimmung mit den aus Photoemissionsdaten ermittelten Stabilitäten von - 0.5 bzw. - 0.7 eV/Atom befinden, wenn man von Impurity-Termen der Größenordnung 0.2 eV ausgeht.

Eine Überraschung stellt die im BIS-Spektrum beobachtete Form des Valenzbands dar. Für BIS-Spektren von reinem Palla-

Tabelle 7.3

	$E_U(4f)$ [eV]	γ [eV]	$E_U(5d)$ [eV]	
EuPd_3	0.67(5)	0.42(5)	2.6(2)	5.9(2)
YbPd_3	0.93(5)	1.12(5)	3.7(2)	6.0(2)
LuPd_3	-	-	3.3(2)	7.2(4)

diummetall ist das Auftreten einer scharfen intensiven Linie unmittelbar an der Fermikante charakteristisch /LBA79/, die durch den unbesetzten Teil des Pd4d-Bands verursacht wird. Das Fehlen einer entsprechenden Struktur in den SEPd_3 -Verbindungen läßt darauf schließen, daß dieses Band in den Verbindungen trotz der relativ hohen Pd-Konzentration abgeschlossen ist. Auffällig ist ferner die Doppelstruktur im Valenzband, die offensichtlich vom SE5d-Band verursacht wird. Ungewöhnlich für ein unbesetztes d-Band ist dabei die Schärfe und Intensität der ersten Komponente, die in dieser Form mit einer 4f-Emission vergleichbar ist und auf eine erhöhte Lokalisierung dieser Zustände hinweist. Die gleiche Struktur wurde bereits von Baer et al. /BOF81/ an CePd_3 sowie in allerneuester Zeit von Hillebrecht et al. /HFS83/ an YPd_3 , LaPd_3 und GdPd_3 beobachtet und gedeutet. Detaillierte Bandstrukturrechnungen gibt es seit kurzem von Koenig /Koe83/.

Abb. 7.3 zeigt als eines seiner Ergebnisse die totale integrierte Zustandsdichte von YPd_3 . Diese Zustandsdichte ist charakterisiert durch ein abgeschlossenes d-Band unterhalb der Fermikante, eine daran anschließende Bandlücke von 2.5 eV Breite und ein daran anschließendes zweites d-Band mit sehr hoher Zustandsdichte nahe der unteren Bandkante. Ursache für diese ungewöhnliche Konstellation ist die Kristallstruktur.

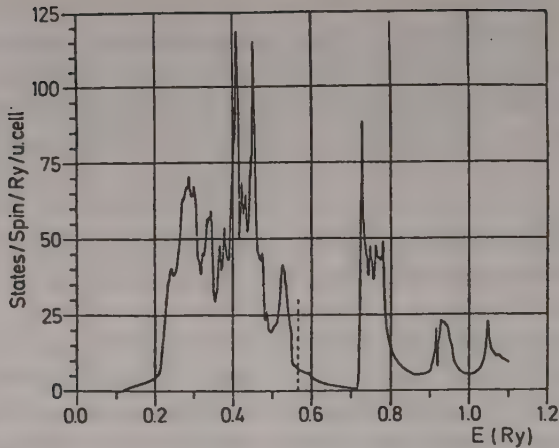


Abb. 7.3 Integrierte Zustandsdichte von YPd_3 .
Die punktierte Linie markiert die Lage der
Fermikante (aus /Koe83/).

In der kubischen (fcc-artigen) AuCu_3 -Struktur befinden sich die SE-Ionen jeweils im Ursprung und die drei Palladiumionen auf den Flächenmittelpunkten. Dadurch wird jedes SE-Ion von einer Kugelschale von 12 Palladiumionen umgeben, was zu einem starken Ladungstransfer vom SE-Ion zum Palladium und zum weitgehenden Abschluß des Pd4d-Bandes führt. Die Anzahl nächster SE-Nachbarn reduziert sich von 12 im reinen Metall (8 bei Europium) auf 6, gleichzeitig vergrößert sich der interatomare Abstand zwischen den SE-Ionen um ca. 20 %, so daß insgesamt der Überlapp benachbarter SE5d-Orbitale und damit die 5d-Bandbreite gegenüber den reinen Metallen abnimmt und diese Zustände lokalisierter werden.

Damit werden die Gründe deutlich, warum das Miedema-Schema auf SEPd_3 -Verbindungen nicht anwendbar ist. Das Miedema-Schema ist von seiner Struktur her ein Modell starrer Bänder, da jeweils aus den Eigenschaften der reinen Metalle auf das Verhalten der Verbindung extrapoliert wird. Sterische Faktoren werden dabei kaum berücksichtigt und die durch die Änderung der Kristallstruktur bedingten Änderungen der elektronischen Zustandsdichte können folglich nicht erfaßt werden. Einem Ladungstransfer wird zwar Rechnung getragen, indem das effektive Atomvolumen linear mit dem Kontaktpotential korreliert wird, jedoch wird ein solches Verfahren bei großen Werten für den Ladungstransfer zusammenbrechen. Es kann daher nicht verwundern, daß das Miedema-Schema bei einem System versagt, dessen elektronische Struktur so stark von der einfachen Überlagerung der Zustandsdichten der reinen Metalle abweicht wie bei den SEPd_3 -Verbindungen.

7.4 Bindungsverhältnisse in YbPd

Es ist interessant, eine entsprechende strukturelle Betrachtung für die Verbindung YbPd zu machen. Diese Verbindung kristallisiert in der kubischen (bcc-artigen) CsCl-Struktur /IPa73/, wobei die Gitterkonstante von $3.44 \text{ \AA}$ mit den interatomaren Abständen in Lutetiummetall und damit in hypothetisch dreiwertigem Ytterbium-Metall übereinstimmen. Die Anzahl nächster Yb-Nachbarn reduziert sich jedoch von 12 auf 6; da die Bandbreite näherungsweise proportional zur Wurzel der Anzahl nächster Nachbarn ist, ergibt sich damit für das Yb5d-Band eine Abnahme der Bandbreite auf $\sqrt{0.5} \approx 71 \%$. Für Palladium gilt im Prinzip das gleiche, jedoch vergrößert sich hier zusätzlich der interatomare Abstand benachbarter Pd-Atome von $2.73 \text{ \AA}$ im reinen Metall auf $3.44 \text{ \AA}$ in der Verbindung, was auf eine wesentlich stärkere Verringerung der Pd4d-Bandbreite schließen läßt.

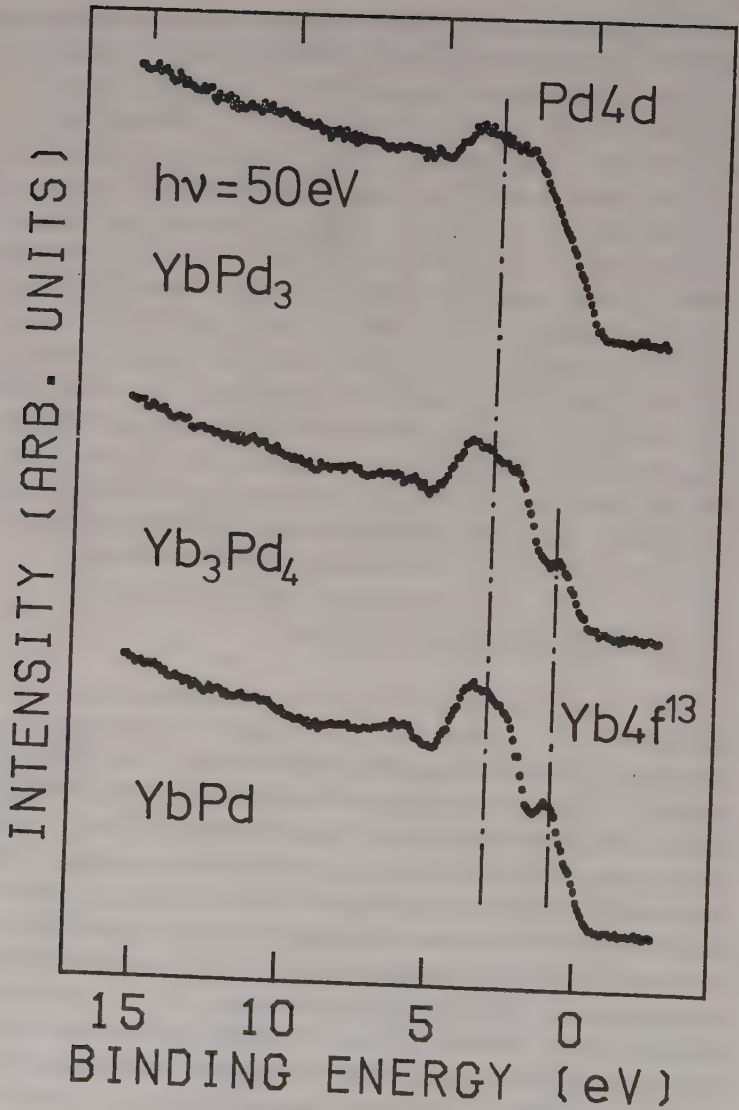


Abb. 7.4 Valenzbandspektren von Yb-Pd-Verbindungen, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV.

Abb. 7.4 zeigt die Photoemissionsvalenzbandspektren von YdPd_3 , Yb_3Pd_4 und YbPd , aufgenommen bei einer Photonenenergie von 50 eV und einer totalen Auflösung von 0.8 eV. Bei dieser Anregungsenergie ist der Wirkungsquerschnitt der Pd4d-Niveaus groß gegenüber dem der Yb4f-Niveaus, die Spektren werden daher beherrscht von der Emission aus dem Pd4d-Band bei etwa 3 eV Bindungsenergie sowie einem starken Sekundärelektronenuntergrund. In der Nähe der Fermikante erkennt man die Beiträge der Yb4f¹³-Doublets, unterhalb von 4 eV Bindungsenergie bei YbPd zusätzlich das Yb4f¹²-Endzustandsmultiplett des dreiwertigen Ytterbiums. In den Spektren von Yb_3Pd_4 und YbPd_3 ist dieser Beitrag wegen der geringen Yb-Konzentration und der niedrigen 4f-Wirkungsquerschnitte nicht mehr sichtbar.

Betrachtet man die Pd4d-Bandbreite, so reduziert sich deren Wert von ca. 4 eV in YbPd_3 mit abnehmender Pd-Konzentration auf etwa 2 eV in YbPd . Geht man von einer Bandbreite von 5 eV in reinem Palladium aus /SWH74/, so ergibt die Photoemissionsmessung eine Reduzierung der Pd4d-Bandbreite auf 40 % in YbPd , ein Ergebnis, das in exzellenter Übereinstimmung mit der Verringerung der Pt5d-Bandbreite in ThPt und UPt ist /SLa80/. Da sich gleichzeitig der Schwerpunkt des Bandes mit einer Bindungsenergie von etwa 3 eV nicht wesentlich verschiebt, ist das Pd4d-Band in YbPd und Yb_3Pd_4 abgeschlossen und stark an den Pd-Gitterplätzen lokalisiert. Berücksichtigt man nun, daß der interatomare Abstand zwischen Pd- und Yb-Atomen mit 2.98 Å nur wenig größer ist als der berechnete Gleichgewichtsabstand in freien YPd-Molekülen von 2.65 Å, so liegt es nahe, die Bindungsverhältnisse im Festkörper in Analogie zum freien Molekül zu erklären.

Hartree-Fock-Rechnungen von Shim und Gingerich /SGi83/ für das YPd-Molekül zeigen, daß diese Bindungsverhältnisse recht ungewöhnlich sind. Sie beruhen fast vollständig auf einem starken Ladungstransfer von d-Elektronen aus der im freien Pd-Atom abgeschlossenen 4d-Schale in $d\sigma$ - und $d\pi$ -Orbitale des

Yttriums und einem Rücktransfer von Y5s-Elektronen in die unbesetzten Pd5s-Zustände. Insgesamt führt der Ladungstransfer entgegen der Elektronegativität zur Ausbildung eines Dipolmoments mit effektiver negativer Ladung am Yttrium. Besonders interessant ist der Umstand, daß das einzelne besetzte Y4d-Orbital praktisch nicht an der Bindung beteiligt ist und sich Yttrium damit in der Verbindung wie ein Erdalkaliumatom verhält.

Überträgt man diese Bindungsverhältnisse im freien Molekül auf den Festkörper, so ergibt sich zunächst bez. des Ladungstransfers ein Widerspruch zum Miedema-Schema, das gemäß der Elektronegativität einen Ladungstransfer vom Ytterbium zum Palladium voraussagt. Im weiteren ist aus der Sicht der Molekülrechnungen die nach dem Miedema-Schema berechnete Bildungswärme für die Yb^{3+} -Verbindung zu hoch, da das Miedema-Schema mit totalen Elektronendichten arbeitet und somit in diesem Modell das Yb5d-Elektron voll an der Bindung beteiligt ist. Da die Stabilität der zweiwertigen 4f-Konfiguration direkt mit der Differenz der Bildungswärmen der zwei- und dreiwertigen Verbindung korreliert ist, unterschätzt das Miedema-Schema damit die Stabilität der $\text{Yb}4f^{14}$ -Konfiguration, was in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund steht.

7.5 Zusammenfassung

Die intermetallischen Verbindungen YbPd , Yb_3Pd_4 und YbPd_3 wurden mit Photoemission bei Anregungsenergien von 50 und 120 eV untersucht und mit Literaturwerten für Eu-Pd-Verbindungen verglichen. In beiden Fällen ergeben sich bez. der Stabilität der zweiwertigen Konfiguration in Bulk und Oberfläche starke Abweichungen von den Voraussagen des Miedema-Schemas. In den Verbindungen des Typs SEPd unterschätzt das Schema die Stabilität um ca. 0.5 eV, in Verbindungen des Typs

SEPd₃ überschätzt es jedoch die Stabilität. Das Versagen der Theorie konnte dabei auf strukturbedingte, dramatische Änderungen in der elektronischen Zustandsdichte zurückgeführt werden. Mit Hilfe von BIS-Spektren von EuPd₃, YbPd₃ und LuPd₃ konnte nachgewiesen werden, daß sich in Übereinstimmung mit Bandstrukturechnungen für diese Verbindungen eine Bandlücke von 2 - 3 eV zwischen dem besetzten Pd4d und den unbesetzten SE5d-Bändern ergibt, gefolgt von einer Region ungewöhnlich hoher unbesetzter Zustandsdichte. Ursache für dieses Phänomen ist die vollständige räumliche Abschirmung der SE-Ionen in der AuCu₃-Struktur durch Pd-Atome und ein dadurch bedingter reduzierter SE5d-Überlapp sowie ein starker Ladungstransfer zum Palladium. Umgekehrt zeigen Photoemissionsspektren von Verbindungen mit höherer SE-Konzentration eine starke Abnahme der Pd4d-Bandbreite durch zunehmende Isolierung der Pd-Ionen, so daß man in Anlehnung an Rechnungen für SEPd-Moleküle eine Umkehrung in der Richtung der Ladungstransfers erwarten kann. Da das Miedema-Schema im wesentlichen auf einem Modell starrer Bänder beruht, können solche Effekte nicht erfaßt werden, und das Versagen der Theorie bei SEPd-Systemen wird verständlich.

8. THULIUMMONOCHALKOGENIDE

8.1 Photoemissionsmessungen und numerische Analyse

Verläßt man das Gebiet einfacher intermetallischer Verbindungen und wendet sich mehr ionischen Systemen wie z.B. den Pnictiden, Chalkogeniden oder Halogeniden zu, so wird das theoretische Verständnis zunehmend erschwert, da zum elektronischen Anteil der Kohäsionsenergie zuzüglich Madelung-Terme treten /BTB83/. Auf der anderen Seite sind solche Systeme sehr interessant, weil man bei ihnen Übergänge vom metallischen Zustand zum Halbleiter beobachten kann. Ein Beispiel für ein solches System sind die Thuliummonochalkogenide TmS, TmSe und TmTe. Im freien Molekül ist Tm in diesen Verbindungen zweiwertig, als Festkörper aber ist TmS ein dreiwertiges Metall, TmTe ein Halbleiter und TmSe ein gemischtvalentes System (/TDB74/, /BAS75/), wobei die mittlere Valenz sehr empfindlich von der Stöchiometrie abhängt /BOK79/. Auch die Wertigkeit der exakt stöchiometrischen Phase war Gegenstand kontroverser Diskussionen, da aufgrund der Gitterkonstanten ein Wert von 2.75 /BOK79/, aufgrund von XPS-, Röntgenabsorptions- und Magnetisierungsmessungen aber ein kleinerer Wert zwischen 2.55 - 2.66 gefunden wurde (/WEK80/, /LRH80/, /BOK79/). Speziell bei der Auswertung der Photoemissionsdaten wurden bei der Bestimmung der mittleren Valenz Auswirkungen von einem eventuell stattfindenden Oberflächenvalenzübergang nicht berücksichtigt. Es ist daher von Wert, Größe und Eigenschaften von Oberflächeneffekten in dieser Verbindungsklasse zu kennen.

Entsprechende Photoemissionsuntersuchungen wurden im Energiebereich zwischen 30 - 110 eV am Synchrotron Radiation Center der Universität von Wisconsin/Madison durchgeführt, wobei ein display-type Photoelektronenspektrometer in Kombination mit einem Toroidgittermonochromator eingesetzt wurde. Das

Spektrometer wurde dabei in einem winkelintegrierenden Mode mit einem Akzeptanzwinkel von 35° relativ zur Normale der Probenoberfläche betrieben, womit sich eine totale Auflösung des Systems von 0.17 eV bei $h\nu = 70$ eV erreichen ließ.

Die Proben lagen in Form von Einkristallen (NaCl-Struktur) in 100-Orientierung vor und wurden zur Erzeugung sauberer Oberflächen im Ultrahochvakuum bei $1 \cdot 10^{-10}$ Torr gespalten. Die Spektren wurden jeweils 10 - 90 Minuten nach einem Spaltvorgang bei Zimmertemperatur und einem Basisdruck von $4 \cdot 10^{-11}$ Torr aufgenommen, wobei sich innerhalb dieser Zeitspanne die Form der Photoemissionsspektren nicht änderte und damit Oberflächenkontaminationen ausgeschlossen werden konnten. Die typische Meßdauer pro Spektrum betrug 7 Minuten. Repräsentative Spektren, zusammen mit den Ergebnissen einer numerischen Analyse sind für alle drei Verbindungen in den Abb. 8.1, 8.2 und 8.3 zusammengestellt.

Da die numerische Analyse wegen der großen Ähnlichkeit der untersuchten Substanzen bei allen Spektren in ganz analogen Bahnen verlief, ist es sinnvoll, vorweg einige grundlegende Bemerkungen zu dieser Analyse zu machen. Zweiwertiges Thulium hat die elektronische Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{13}(5d6s)^2$, dreiwertiges die Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{12}(5d6s)^3$. Für die Beschreibung der Intensitäten der einzelnen Multiplett Komponenten wurden theoretische Ergebnisse von fractional-parentage-Rechnungen auf der Basis von LS- bzw. so weit vorhanden, auf der Basis von gemischten Kopplungen verwendet /CLa79/. Trotz der Verwendung gemischter Kopplungen mußten für eine gute Beschreibung der Photoemissionsspektren aber leichte Intensitätsveränderungen an einigen Multiplettlinien vorgenommen werden /KLR82/, wobei entsprechende Abweichungen von Theorie und Experiment bereits bei der Analyse von Photoemissionsspektren von reinem Tm-Metall auftraten /LBC81/. Die erforderlichen Korrekturen variieren leicht mit der je-

weiligen Verbindung, voraus auf einen Einfluß der jeweils geänderten chemischen Umgebung auf die Intensität der Multiplettkomponenten geschlossen werden kann.

Als Linienform für die einzelnen Multiplettkomponenten wurden sowohl für die Bulk- als auch für die Oberflächenemission Doniach-Šunjić-Kurven angesetzt, überlagert von einem integralen Streuuntergrund zur Beschreibung von sekundären Streuprozessen. Aus der Anwendbarkeit dieser Linienform auf die Oberflächenkomponenten im Spektrum folgt, daß an der Oberfläche eine wohldefinierte Koordination vorliegt. Zum Vergleich der Linienintensitäten wurden die Integrale der Doniach-Šunjić-Linie bis 5 eV hinter der Linienlage berücksichtigt.

Der Untergrund, in den Spektren angedeutet durch eine gestrichelte Linie, wird nicht nur durch Sekundärelektronen, sondern zuzüglich von der Emission aus den Chalkogenidvalenzbändern und dem mit dieser Emission verbundenen Streuuntergrund geprägt. Der Beitrag dieser Valenzbänder kann durch eine, im Fall von TmTe durch zwei Gaußkurven, überlagert von einem integralen Untergrund, beschrieben werden, wobei man die Breite und energetische Position, im Fall des Tellurids auch das relative Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten direkt aus UP5-Spektren entnehmen kann (/CRC78/, /SGF75/). Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß sich aufgrund dieser Annahmen die Photoemissionsspektren aller Thuliummonochalkogenide exzellent beschreiben lassen.

8.2 TmSe

Abb. 8.1 zeigt Valenzbandphotoemissionsspektren von TmSe, aufgenommen bei Photonenenergien von 45,70 und 100 eV sowie, eingerückt, ein Photoemissionsspektrum der Se3d-Region, aufgenommen mit einer Photonenenergie von 80 eV. Die wesentlichen Ergebnisse der numerischen Analyse (Bindungsenergien

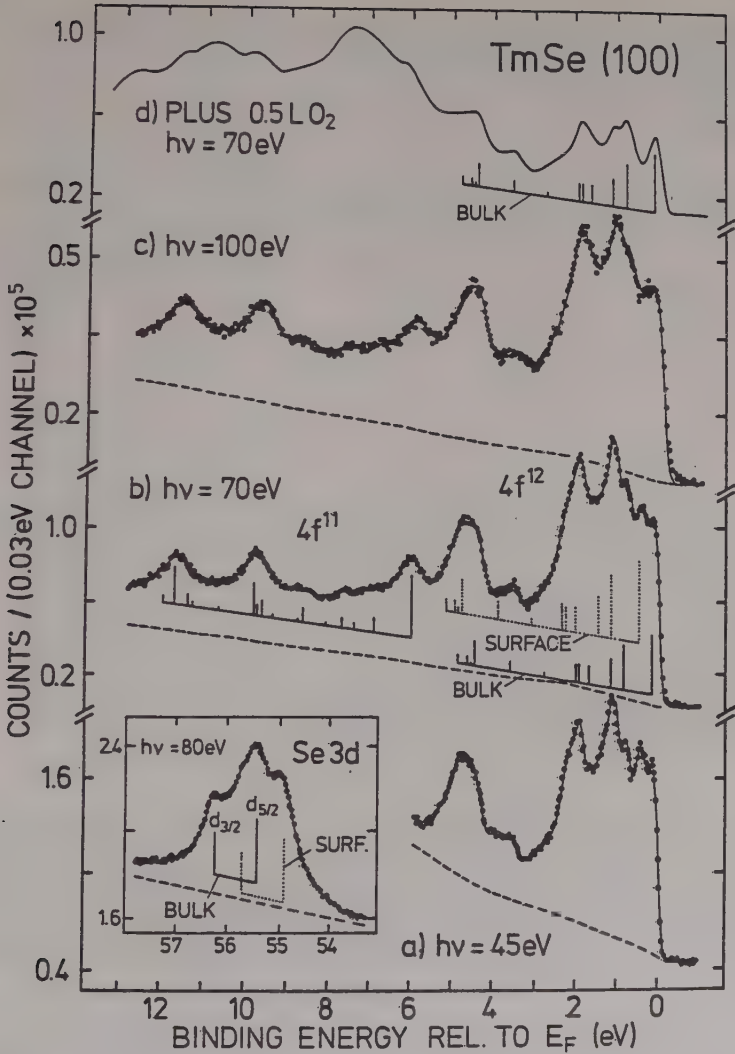


Abb. 8.1 Photoemissionsspektren von TmSe bei verschiedenen Anregungsenergien. Gestrichelt der Beitrag des Untergrunds

E_B und Intensitäten I der Bulk- und Oberflächenkomponenten) sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

Tabelle 8.1

$h\nu[\text{eV}]$	$E_B^{3+, \text{Bulk}}[\text{eV}]$	$E_B^{2+, \text{Bulk}}[\text{eV}]$	$E_B^{2+, \text{Obfl}}[\text{eV}]$	I_{Bulk}^{3+}	I_{Bulk}^{2+}	I_{Obfl}^{2+}
100	6.06 (5)	0.14 (3)	0.44 (6)	0.37	0.32 (2)	0.31 (2)
70	6.03 (5)	0.12 (3)	0.45 (5)	0.32	0.30 (2)	0.38 (2)
45	-	0.13 (3)	0.44 (5)	-	-	-

Die Valenzbandspektren werden beherrscht durch die Emissionslinien des $\text{Tm}4f^{11}$ -Endzustandsmultipletts im Bereich zwischen 6 und 13 eV sowie durch eine komplizierte Struktur nahe der Fermikante, die sich durch Überlagerung zweier, etwa um 0.3 eV gegeneinander verschobener $4f^{12}$ -Multipletts beschreiben läßt. Wie ein Vergleich der Spektren b) und d) ergibt, läßt sich der Beitrag des zu höheren Bindungsenergien verschobener Multipletts durch Bedeckung der Probenoberfläche mit 0.5 Langmuir Sauerstoff vollständig unterdrücken, wodurch diese Komponente im Spektrum einem Oberflächenvalenzübergang zugeordnet werden kann. Dieser Befund ist in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätsvariation dieser Komponente in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Da bei höherer Anregungsenergie auch die kinetische Energie der Photoelektronen und damit die mittlere freie Weglänge zunimmt, erwartet man eine Abnahme der relativen Intensität des Oberflächensignals, was in vollem Einklang mit der Beobachtung steht. Man beachte, daß eine entsprechende Aufspaltung in Oberflächen- und Bulkkomponenten am $4f^{11}$ -Endzustandsmultiplett nicht nachgewiesen werden konnte, woraus sich die Existenz einer rein zweiwertigen Oberflächenschicht ergibt. Setzt man die Gültigkeit eines einfachen Kontinuumsmodells

voraus, bei dem die Intensitätsschwächung eines Elektronenstrahls in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke durch ein einfaches Exponentialgesetz beschrieben wird /WCr78/, so läßt sich die Stärke der Oberflächenschicht elementar aus dem Beitrag der Oberflächenkomponente an der Gesamtemission ableiten. Bedeuten I_{Bulk} und I_{Obfl} gemäß Tabelle 8.1 die integralen Intensitäten der Bulk- bzw. Oberflächenkomponenten, so gilt

$$8.1) \quad I_{\text{Obfl}}/I_{\text{Bulk}} = I_{\text{Obfl}}^{2+}/(I_{\text{Bulk}}^{2+} + 13/12 I_{\text{Bulk}}^{3+}) = \exp(D/\lambda) - 1$$

wobei λ die effektive mittlere freie Weglänge, D die Oberflächenschichtdicke und der Faktor 13/12 das Verhältnis der im Anfangszustand zur Verfügung stehenden Elektronen beschreiben. Aus den Meßdaten bei $h\nu = 70$ eV ergibt sich $I_{\text{Obfl}}/I_{\text{Bulk}} = 0.45$, und geht man von einer mittleren freien Weglänge von $6 \text{ \AA}$ für kinetische Energien um 60 eV aus /KRE82/, so erhält man für die Schichtdicke D einen Wert von $2.76 \text{ \AA}$, der sehr dicht an der Größe einer halben Gitterkonstante ($2.85 \text{ \AA}$) liegt und damit die Vermutung nahelegt, daß genau eine Oberflächenschicht an dem Valenzübergang beteiligt ist.

Betrachtet man die energetische Position der zweiwertigen Bulk-Komponente, so ist der experimentell gefundene Wert von 0.13 eV in guter Übereinstimmung mit dem für ein homogen gemischtvalentes System erwarteten Verhalten. Es ist interessant zu bemerken, daß der beobachtete Impurity-Term von nur 0.13 eV in dieser Verbindung und, wie sich am Beispiel von TmS zeigen wird, in allen Monochalkogeniden kleiner zu sein scheint als bei intermetallischen Systemen, wo man bei homogen gemischtvalenten Verbindungen Impurity-Terme von 0.2, teilweise sogar 0.3 eV beobachten kann. Die Ursachen für dieses Verhalten sind aber möglicherweise nur in einer Fehlbestimmung der Lage der Fermikante zu suchen, die,

vor allem bei schlechterer Auflösung und erhöhter natürlicher Linienbreite, durchaus zu Abweichungen von der Größenordnung 0.1 eV führen kann.

Aus den relativen Intensitätsverhältnissen der zwei- und dreiwertigen Bulkkomponenten läßt sich nun die mittlere Wertigkeit $\bar{W}$ von TmSe im Bulk gemäß Gleichung

$$8.2) \quad \bar{W} = 2 + I_{\text{Bulk}}^{3+} / (I_{\text{Bulk}}^{3+} + 12/13 I_{\text{Bulk}}^{2+})$$

ermitteln, wobei der Faktor 12/13 wieder die jeweils unterschiedliche Anzahl der im Anfangszustand für die Emission zur Verfügung stehenden 4f-Elektronen berücksichtigt. Aus den in Tabelle 8.1 aufgeführten Werten erhält man $\bar{W} = 2.56 \pm 0.06$ für $h\nu = 100$ und $\bar{W} = 2.53 \pm 0.06$ für $h\nu = 70$ eV, Ergebnisse, die ausgezeichnet mit den früheren XPS-Werten sowie den Ergebnissen aus Röntgenabsorptionskanten- und Magnetisierungsmessungen übereinstimmen.

Erstaunlich ist die gute Übereinstimmung mit XPS-Resultaten /WEK80/, die eine mittlere Valenz von 2.6 ergeben, obwohl der Beitrag der Oberfläche nicht berücksichtigt werden konnte. Dieser Beitrag ist bei XPS wegen der wesentlich größeren mittleren freien Weglängen ($\sim 20 \text{ \AA}$) zwar deutlich kleiner, sollte aber bei Nichtbeachtung zu einem kleineren Wert für die mittlere Valenz führen. Ursache für diese kleine Diskrepanz können verschiedene Faktoren sein. Zunächst kann der beobachtete Effekt auf Unterschieden in der numerischen Behandlung der Daten, speziell bei der Bestimmung des Streuuntergrunds und der integralen Intensität der Doniach-Šunjić-Linien beruhen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß infolge der schlechteren Vakuumbedingungen bei den XPS-Messungen der Oberflächenvalenzübergang weitgehend durch Oberflächenabsorbate unterdrückt war. Neben Endzustandseffekten kommt als weitere Möglichkeit schließlich in Betracht, daß die mittlere Valenz in ober-

flächennahen Schichten infolge von Gitterrelaxationen /Gup81/ niedriger sein könnte als im Bulk. Da die vorliegenden Messungen oberflächenempfindlicher sind als XPS-Messungen, würden sie damit zu einer Unterschätzung der mittleren Valenz führen, was die vorliegende Diskrepanz erklären könnte. Die beobachtete hohe Abhängigkeit der mittleren Valenz von TmSe von der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit von der Gitterkonstanten sowie die leichte Zunahme des experimentell bestimmten Wertes beim Übergang von 70 eV zum 100 eV-Spektrum könnten eine solche Interpretation stützen. Die beobachteten Effekte und Diskrepanzen sind aber so klein, daß in Anbetracht der relativ großen experimentellen und numerischen Unsicherheiten eine nähere Diskussion dieser Abweichungen nicht sinnvoll ist.

Interessant ist schließlich die Betrachtung des Se3d-Rumpfniveauspektrums. In kristallinem Se beobachtet man ein einfaches Spin-Bahn-Doublett mit einer Aufspaltung von 0.83 eV /SCT73/, in der Verbindung dagegen läßt sich das Photoemissionsspektrum durch Überlagerung zweier entsprechender Doubletts beschreiben, die gegeneinander um 0.52 ± 0.05 eV verschoben sind. Diese Aufspaltung der Se3d-Niveaus ist dabei nicht primär mit dem Auftreten des gemischtvalenten Zustands im Tm korreliert, sondern tritt ebenfalls in $\text{Tm}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Se}$ auf /MRP82B/, wo die Se-Ionen fast ausschließlich von Yttriumionen umgeben sind. Aus der Photonenenergieabhängigkeit der Linienintensitäten und der Tatsache, daß nach Bedeckung der Probenoberfläche mit 1.5 Langmuir Sauerstoff das vordere, bei niedrigerer Bindungsenergie liegende Doublett verschwindet, läßt sich dieses Doublett als Oberflächenkomponente deuten. Ähnliche Werte für Betrag und Richtung dieser Verschiebung wurden auch bei Rumpfniveaus von Anionen in verschiedenen Uranchalcogeniden beobachtet /MRV82/.

8.3 TmTe

Abb. 8.2 zeigt Valenzbandspektren von TmTe, aufgenommen bei Photonenenergien von 50, 110 und 70 eV sowie, einge-
rückt, ein Te4d-Rumpfniveauspektrum, aufgenommen bei einer
Anregungsenergie von 80 eV.

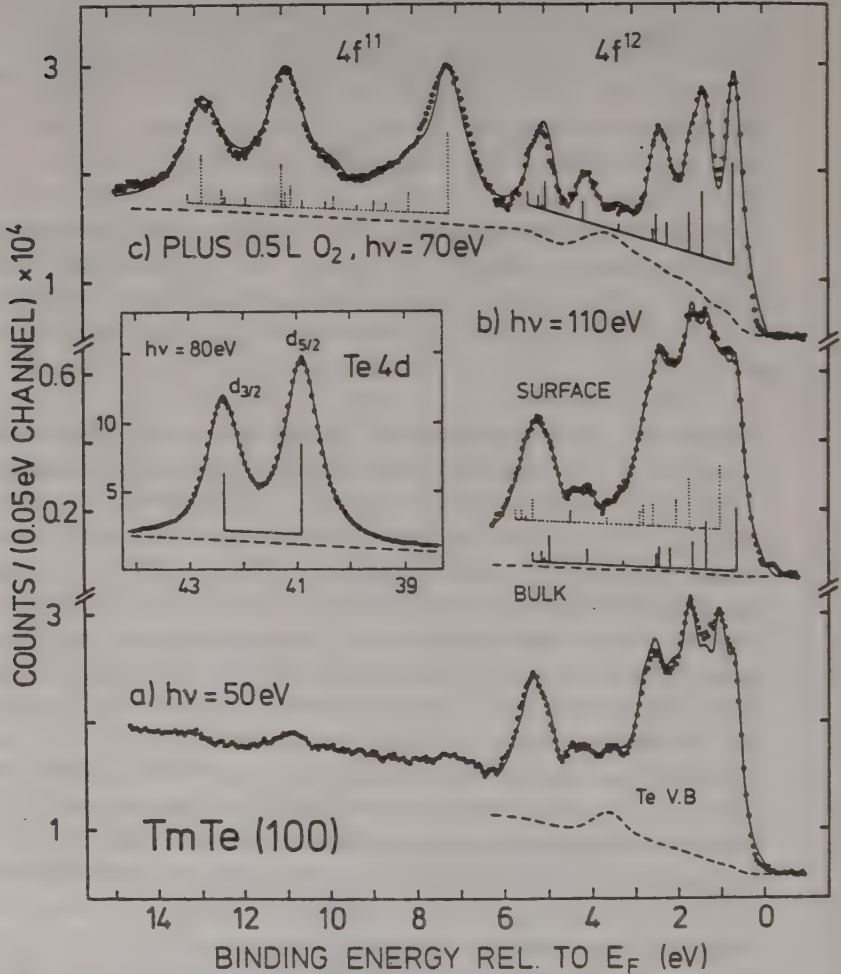


Abb. 8.2 Photoemissionsspektren von TmTe bei verschiedenen
Anregungsenergien. Gestrichelt der Beitrag des
Untergrunds

Die Ergebnisse der numerischen Analyse (Bindungsenergien E_B und relative Intensitätsverhältnisse der Oberflächen- und Bulkkomponenten) sind in Tabelle 8.2 zusammengestellt einschließlich der Werte für zwei weitere, hier nicht gezeigte Spektren.

Tabelle 8.2

$h\nu$	$E_B^{2,Bulk}$ [eV]	$E_B^{2+,Obfl}$ [eV]	I_{Obfl}/I_{Bulk}
110	0.64(5)	1.06(7)	0.40(6)
90	0.63(5)	1.06(7)	0.45(6)
70	0.66(5)	1.06(7)	0.62(8)
50	0.66(5)	1.04(7)	0.73(10)

Die Spektren von sauberen, frisch durch Spaltung hergestellten TmTe-Oberflächen werden beherrscht von einer komplizierten Struktur im Bereich nahe der Fermikante, die sich analog zu TmSe durch Überlagerung zweier, um 0.41 ± 0.03 eV gegeneinander verschobener $4f^{12}$ -Endzustandsmultipletts beschreiben läßt. Wieder analog zu TmSe verschwindet der Beitrag des hinteren, bei höherer Bindungsenergie liegenden Multipletts bei Bedeckung der Probenoberfläche mit 0.5 Langmuir Sauerstoff, woraus man wie auch aufgrund der Photonenenergieabhängigkeit der Linienintensitäten dieses Multiplett der Emission aus der Oberflächenschicht zuordnen kann. Im Gegensatz zum Spektrum einer sauberen, adsorbatfreien Oberfläche zeigt das Spektrum der mit Sauerstoff bedeckten Probe eine intensive dreiwertige Komponente, die wahrscheinlich auf das Auftreten eines Mischoxids $(TmO)_2Te$ zurückzuführen ist. Die Bindungsenergie dieses Multipletts liegt mit 7.2 eV etwa 1.2 eV tiefer als die dreiwertige Komponente in reinem TmSe. Bei sauerstoffbedecktem TmSe tritt allerdings eine zusätzliche dreiwertige Komponente im Spektrum auf, die bez. der Linienposition mit der Oxid-

phase in TmTe weitgehend übereinstimmt und daher dem Misch-oxid $(\text{TmO})_2\text{Se}$ zugeordnet werden kann.

Auch bei sauberen, frisch durch Spaltung gewonnenen Probenoberflächen zeigen die Spektren schwache dreiwertige Komponenten, die kaum auf Oberflächenkontaminationen zurückgeführt werden können. Das Auftreten eines gemischtvalenten Zustands wie im Fall des Selenids kann aufgrund der Bindungsenergie der zweiwertigen Bulk-Komponenten von 0.65 ± 0.04 eV völlig ausgeschlossen werden. Zur Erklärung des dreiwertigen Anteils kommen daher hauptsächlich Gitterfehler und intrinsische Oxidkontaminationen in Frage: Für diese letzte Interpretation sprechen vor allem die Bindungsenergien der einzelnen Multiplettlinien, die mit der dreiwertigen Oxidkomponente in Spektrum c) exakt übereinstimmen. Im weiteren wären auch Endzustandseffekte als mögliche Erklärung nicht ausgeschlossen. Da aber bisher kein eindeutiger Beweis für die Existenz solcher shake-up-Prozesse bei Valenzbandspektroskopie vorliegt, wäre eine solche Zuordnung etwas kühn.

Überraschend ist das Te4d-Spektrum, bei dem im Gegensatz zum Se3d-Spektrum keine Oberflächenrumpfniveaushiftung beobachtet werden kann. Das Spektrum läßt sich durch zwei einfache Doniach-Šunjić-Kurven beschreiben, deren Abstand zueinander mit 1.97 ± 0.02 eV gut mit früheren XPS-Messungen an kristallinem Tellur übereinstimmt /PKL72/. Das Fehlen einer merklichen Oberflächenrumpfniveaushiftung bei den Te-Niveaus beruht möglicherweise auf einem Mangel an frei beweglichen Ladungsträgern, die im Fall des gemischtvalenten TmSe zu unterschiedlichen Endzustandsabschirmungen im Bulk und an der Oberfläche führen können.

8.4 TmS

Abb. 8.3 zeigt als dritte untersuchte Verbindung Valenzbandspektren von TmS, aufgenommen bei Photonenenergien von 30, 50, 70 und 90 eV sowie, eingerückt, ein Photoemissionsspektrum der Tm5p-Region, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 50 eV. Die Ergebnisse der numerischen Analyse (Bindungsenergien E_B und Intensitätsverhältnisse der zwei- und dreiwertigen Komponenten) sind in Tabelle 8.3 zusammengefaßt.

Tabelle 8.3

h ν	E_B^{3+} [eV]	E_B^{2+} [eV]	I^{2+}/I^{3+}
90	5.83 (4)	0.11 (3)	0.50 (7)
70	5.86 (4)	0.11 (3)	0.62 (9)
50	5.83 (4)	0.09 (3)	0.66 (10)

TmS ist ein metallisches System und Thulium ist in dieser Verbindung dreiwertig. In den Spektren tritt aber oberhalb einer Photonenenergie von 50 eV neben der erwarteten dreiwertigen auch eine zweiwertige Komponente auf, die nach Bedeckung der Probenoberfläche mit 0.5 Langmuir Sauerstoff vollständig verschwindet und daher einem Oberflächenvalenzübergang zuzuschreiben ist.

Auffällig sind die systematischen Änderungen in der Form der Spektren, die sich bei Variation der Photonenenergie im Bereich des $4f^{12}$ -Endzustandsmultipletts ergeben und bei der numerischen Analyse durch einen linear zur Fermikante hin ansteigenden Untergrund beschrieben werden können. Ursache für diesen Untergrund ist das Tm5d-Band, dessen Photoelek-

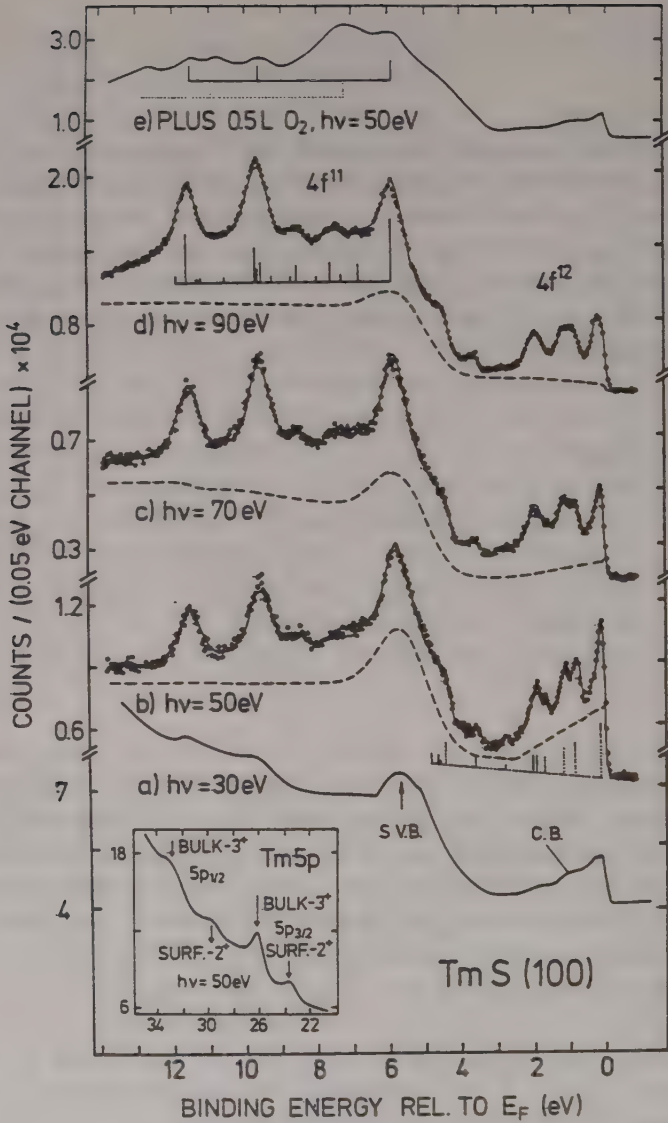


Abb. 8.3 Photoemissionsspektren von TmS bei verschiedenen Anregungsenergien. Gestrichelt der Beitrag der Valenzbänder

tronenwirkungsquerschnitt relativ zu dem der 4f-Elektronen im betrachteten Energiebereich stark variiert und mit steigender Photonenenergie rasch abnimmt. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich anhand der Spektren a) und e) nachweisen. Bei einer Photonenenergie von 30 eV ist der Photoelektronenwirkungsquerschnitt der 4f-Elektronen annähernd Null und an der Fermikante tritt deutlich das dreiecksförmige Tm5d-Band zu Tage. Gleichzeitig wird der Grund für die Überhöhung der ersten Linie des $4f^{11}$ -Multipletts deutlich, der in der Überlagerung dieser Linie durch das bei niedrigen Photonenenergien sehr intensive S3s3p-Valenzband bei 5.5 eV Bindungsenergie besteht.

Ungewöhnlich ist die energetische Position der zweiwertigen Oberflächenkomponente in unmittelbarer Nähe der Fermikante. Mit 0.1 eV liegt sie dichter an der Fermikante als die zweiwertige Bulkkomponente des homogen gemischtvalenten Systems TmSe, und man könnte daher auf das Vorhandensein einer homogen gemischtvalenten Oberflächenschicht schließen. Im Bereich der dreiwertigen Komponente gibt es aber keinen Hinweis auf eine Oberflächenrumpfniveaushiftung und damit auf die Existenz dreiwertiger Tm-Ionen an der Oberfläche. Auch lassen, wie weiter unten gezeigt wird, die aus den Intensitätsverhältnissen der zwei- und dreiwertigen Komponente ermittelten Werte für die mittlere freie Weglänge in der Verbindung keinen Schluß auf einen unvollständigen Oberflächenvalenzübergang in TmS zu.

Ungewöhnlich ist auch die für Emission aus einer Oberflächenschicht extrem kleine Linienbreite des $4f^{12}$ -Multipletts, die in der Größenordnung der Bulklinienbreite der zweiwertigen Komponenten in TmSe und TmTe liegt. Eine solche geringe Linienbreite setzt zum einen eine hohe Lebensdauer des Photolochs voraus, die bei Koexistenz mit einem d-Band nur schwer gewährleistet werden kann, zum anderen muß an der

Oberfläche eine wohldefinierte Koordination bestehen, was im Rahmen von Oberflächenrelaxationen und vor allem wegen der durch die Volumenänderung des Tm-Ions bedingten Oberflächenrekonstruktionen erstaunlich ist.

Damit stellt sich wieder die Frage, inwieweit diese zweiwertige Komponente nicht als Endzustandseffekt gedeutet werden kann. In diesem Fall müßte ein solcher shake-down-Prozeß aber auf die Oberfläche beschränkt sein, da er sich durch einfache Sauerstoffbedeckung unterdrücken läßt. Als Oberflächeneffekt ergeben sich aber damit die gleichen Probleme wie bei einem Oberflächenvalenzübergang im Anfangszustand, nur daß die Linienbreite von der Lebensdauer eines Valenzbandlochzustands abhinge und daher noch wesentlich größer wäre als bei einem Anfangszustandseffekt. Man kann also einen Endzustandseffekt weitgehend ausschließen und davon ausgehen, daß sich in TmS in 100-Orientierung eine schwach stabilisierte zweiwertige Oberflächenschicht mit definierter Überstruktur relativ zum dreiwertigen Substrat ausbildet. Damit wäre TmS ein interessanter Kandidat für LEED-Untersuchungen, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich waren.

Bei den Tm5p-Rumpfniveaulinien beobachtet man eine Aufspaltung in zwei gegeneinander verschobene Endzustandsmultipletts, wobei man das Doublett mit der niedrigeren Bindungsenergie, d.h. mit dem besser abgeschirmten Kernpotential, mit der zweiwertigen Oberfläche korrelieren kann. In Abhängigkeit von der Wertigkeit des Ions ändert sich dabei offenbar auch der Betrag der Spin-Bahn-Aufspaltung, da sich die $5p_{3/2}$ -Linie bei dem Valenzübergang um 2.6 ± 0.2 , die $5p_{1/2}$ -Linie aber um 3.1 ± 0.2 eV verschiebt. Ursache für diesen Effekt ist wahrscheinlich eine von der Wertigkeit des Ions, d.h. der Anzahl der 4f-Elektronen abhängende unterschiedliche Kopplung des 5p-Lochzustands mit der offenen 4f-Schale. Die Größe der Linienverschiebung ist im übrigen

gen ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich bei dem beobachteten Effekt primär um eine Valenzänderung und nicht etwa um einen SCS handelt, für den man nur eine Größenordnung von 0.5 eV und eine umgekehrte Richtung erwarten würde.

8.5 Mittlere freie Weglänge

Insgesamt ist man bei allen drei untersuchten Tm-Monochalkogeniden in der Lage, den relativen Anteil $R = I_{\text{Obfl}}/I_{\text{Bulk}}$ der Oberflächenschicht am Gesamtspektrum zu bestimmen. Geht man, basierend auf den guten Ergebnissen bei TmSe, davon aus, daß diese Oberflächenschicht die Stärke der halben Gitterkonstante a hat und die Extinktion der Photoelektronen einem einfachen Exponentialgesetz folgt, so läßt sich jeweils die effektive mittlere freie Weglänge λ gemäß

$$\lambda = 0.5a / \ln(1 + R)$$

bestimmen. Der Wert von R ergibt sich dabei aus den in Tabelle 8.1, 8.2 und 8.3 verwendeten Größen zu

$$R = I_{\text{Obfl}}^{2+} / (I_{\text{Bulk}}^{2+} + 13/12 I_{\text{Bulk}}^{3+}) \quad \text{für TmSe}$$

$$R = I_{\text{Obfl}}/I_{\text{Bulk}} \quad \text{für TmTe}$$

und

$$R = 12 I^{2+} / 13 I^{3+} \quad \text{für TmS.}$$

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 8.4 graphisch über der kinetischen Energie der Photoelektronen aufgetragen. Es ergibt sich für den gesamten untersuchten Bereich von 45 bis 105 eV eine näherungsweise lineare Beziehung zwischen kinetischer Energie und mittlerer freier Weglänge, die im Gegensatz zur sogenannten universellen Kurve (/LSp74/, /SLJ81/) keinen Hinweis auf ein Minimum bei 50 eV liefert.

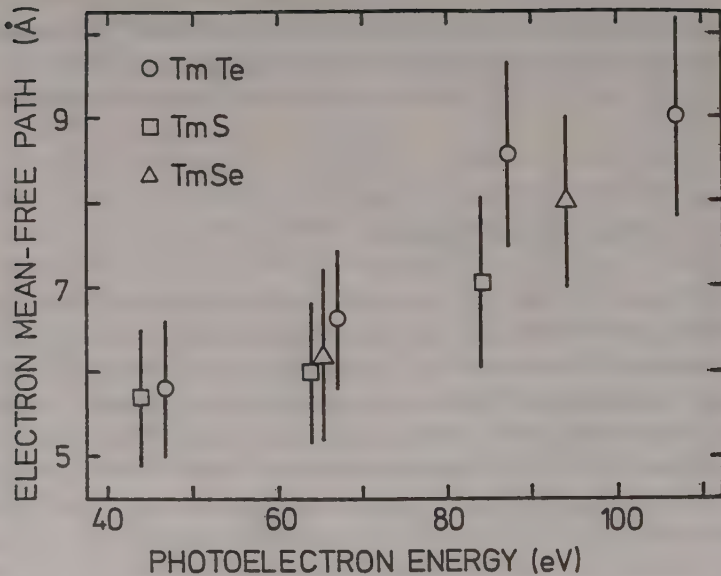


Abb. 8.4 Mittlere freie Weglängen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchungen an zahlreichen anderen SE-Systemen /GBK82B/, die eine stete Abnahme der mittleren freien Weglänge bis herab zu kinetischen Energien von 30 eV beobachten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die im Zusammenhang mit den Dialuminiden aufgestellte Vermutung, die mittlere freie Weglänge könne in zwei- bzw. gemischtvalenten Systemen niedriger sein als bei entsprechenden dreiwertigen, in den Tm-Chalcogeniden weder bez. des absoluten Betrages noch bez. der Relation der einzelnen Verbindungen untereinander bestätigt wird. Diese Beobachtung stützt damit

das Modell, die beobachteten hohen Intensitäten der Oberflächenkomponenten bei zwei- und gemischtvalenten intermetallischen Systemen auf Oberflächensegregationen von SE-Ionen zurückzuführen. Allerdings stellt TmS kein ideal dreiwertiges System dar, da die Verbindung einem Oberflächenvalenzübergang unterliegt. Dabei ist es zunächst erstaunlich, daß sich TmS überhaupt so gut in die Systematik einfügt. Zweiwertige SE-Ionen sind generell größer als dreiwertige, daher sollte die effektive Flächenkonzentration von Tm-Ionen in der zweiwertigen Oberflächenschicht niedriger sein als in einer dazu parallelen dreiwertigen Bulk-schicht. Als Folge davon sollte der Beitrag der Oberflächenschicht an der Gesamtemission abnehmen und die Schichtdicke damit unterschätzt, die mittlere freie Weglänge jedoch überschätzt werden. Nimmt man die Atomvolumina in zweiwertigem Yb- und dreiwertigem Tm-Metall als Richtwert für die Größe der Tm^{2+} - bzw. Tm^{3+} -Ionen, so sieht man jedoch, daß sich der Ionenradius nur um 3 %, die Flächenkonzentration daher nur um 6.5 % ändert, ein Wert, der bei der Bestimmung der mittleren freien Weglänge innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

8.6 Zusammenfassung

Hochauflösende Photoemissionsuntersuchungen an einkristallinen Proben der Tm-Monochalkogenide TmS, TmSe und TmTe zeigen, daß die Thuliumionen an den Oberflächen aller drei Verbindungen in einer zweiwertigen Konfiguration vorliegen, wobei es sich bei dreiwertigem metallischem TmS und gemischtvalentem TmSe in Analogie zu intermetallischen Verbindungen um einen Oberflächenvalenzübergang handelt. Die Oberflächenkomponenten konnten durch Sauerstoffbedeckung vollständig unterdrückt werden, wobei sich an der Oberfläche dreiwertige Mischoxide ergaben. Aus dem relativen Anteil der Oberflächenschicht an der Gesamtemission konnten im Rahmen eines einfachen Kontinuummodells die mittleren freien Weglängen

der Photoelektronen bestimmt werden. Dabei ergeben sich für alle drei Systeme nahezu identische Werte, die im Energiebereich von 40 - 110 eV auf eine annähernd lineare Abnahme der mittleren freien Weglänge mit der kinetischen Energie der Elektronen schließen lassen. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der zwei- und dreiwertigen Bulk-komponenten konnte die Wertigkeit von Tm in TmSe auf 2.55 ± 0.05 eV bestimmt werden.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden intermetallische Systeme schwerer Seltener Erden (SE) mittels Photoemission (Synchrotronstrahlung im Bereich 30 - 250 eV, HeII-Anregung (40.8 eV) und AlK α -Strahlung (XPS, 1486.6 eV)) und Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie (BIS) untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein BIS-Spektrometer entwickelt und aufgebaut. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich neben reinem Europium- und Ytterbiummetall um die Dialuminide der Seltenen Erden, Palladiumverbindungen, Übergangsmetallverbindungen des Europiums vom Typ EuM₅ (M=Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) und Thuliummonochalkogenide.

Einen Schlüssel zum Verständnis dieser Systeme bilden die gemessenen 4f-Bindungsenergien im Bulk und an der Oberfläche. Die Koordinationsabhängigkeit der Oberflächenrumfpniveauverschiebung erlaubt dabei einen Einblick in die Mikrostruktur der Oberfläche. An aufgedampften Ytterbiumfilmen konnten in diesem Zusammenhang Änderungen in der Oberflächenkoordination beobachtet werden, die die Dynamik von Wachstumsprozessen in Abhängigkeit von der Temperatur des Substrats widerspiegeln. Dabei beobachtet man einen Übergang von dichtgepackten Oberflächen bei Zimmertemperatur zu weitgehend amorphen Strukturen bei 10 K.

Für die SE-Dialuminide konnte auf der Grundlage der gemessenen 4f-Bindungsenergien ein Stabilitätsdiagramm der zweiwertigen Konfiguration erstellt werden, mit dem sich detaillierte Aussagen über das Auftreten von (Oberflächen-)Valenzübergängen innerhalb der ganzen Verbindungsklasse machen lassen. Auf diese Weise konnte ein Oberflächenvalenzübergang in SmAl₂ und das Unterbleiben eines entsprechenden Effekts bei TmAl₂ richtig vorausgesagt werden. BIS-Messungen an dreiwertigen Verbindungen fügen sich nahtlos in die Systematik ein.

Interessante Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse ergaben sich aus der chemischen Verschiebung der 4f-Niveaus beim Übergang vom reinen Metall zur Verbindung. Bei zweiwertigen Systemen treten dabei deutlich größere Verschiebungen auf als bei entsprechend dreiwertigen, was auf unterschiedliche Bildungsenthalpiendifferenzen im Anfangs- und Endzustand zurückgeführt und im Rahmen des Miedema-Schemas erklärt werden konnte.

Zwischen den chemischen Verschiebungen im Bulk und an der Oberfläche wurde eine 70 %-Korrelation beobachtet, die durch eine entsprechende Abnahme der Kohäsionsenergien an der Oberfläche bedingt ist. Im Zusammenhang mit Oberflächenvalenzübergängen ermöglicht diese Korrelation eine Abschätzung der Stabilität einer hypothetischen zweiwertigen Konfiguration im Bulk, die im Fall der SEPD_3 -Verbindungen sehr gute Übereinstimmung mit BIS-Messungen ergibt. Bei den Dialuminiden versagt diese Korrelation, was auf mögliche Strukturänderungen an der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Koordinationsabhängige Effekte führen bei Übergangsmetallverbindungen vom Typ EuM_5 zum Auftreten unvollständiger Oberflächenvalenzübergänge, bei denen nur ein Teil der Oberflächenatome dem Valenzübergang unterliegt. Ursache für dieses Phänomen sind die großen Bildungswärmen der Verbindungen in der dreiwertigen Konfiguration, die bei lokaler Erhöhung der Oberflächenkoordination einen Valenzübergang unterdrücken.

Starke Abweichungen von dem auf der Grundlage des Miedema-Schemas vorausgesagten Verhalten beobachtet man bei Palladiumverbindungen. Die Stabilität der zweiwertigen Konfiguration wird dabei in Verbindungen des Typs SEPD stark unterschätzt, in SEPD_3 -Verbindungen dagegen überschätzt. Photoemissions- und BIS-Untersuchungen konnten zeigen, daß in diesen Verbindungen starke strukturbedingte Abweichungen von der elektronischen Zustandsdichte der reinen Me-

talle auftreten, die bei diesen Systemen zu einem Versagen des Miedema-Schemas führen.

Bei den zweiwertigen Verbindungen EuAl_2 und YbZn_2 konnten auffällige Intensitätsüberhöhungen der Oberflächenkomponenten beobachtet werden, die bei dreiwertigen Verbindungen nicht beobachtet wurden und als Hinweis auf Oberflächen-segregationsprozesse gewerten werden konnten. Als alternative Erklärungsmöglichkeit wurden hier Änderungen in der mittleren freien Weglänge infolge effektiverer Streuung der Photoelektronen an den lokalisierten 4f-Elektronen vorgeschlagen.

Aus dem relativen Anteil der Oberflächenkomponente an der Gesamtemission konnte die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in den Thuliummonochalkogeniden im Energieintervall von 40 - 110 eV bestimmt werden. Dabei ergeben sich unabhängig vom Verbindungspartner und der Wertigkeit des Thuliums in TmS , TmSe und TmTe nahezu identische Werte, die auf einen linearen Zusammenhang der mittleren freien Weglänge mit der kinetischen Energie der Elektronen im betrachteten Energieintervall hinweisen. Thulium ist in der Oberflächenschicht aller untersuchten Monochalkogenide zweiwertig. Aus dem Intensitätsverhältnis der zwei- und dreiwertigen Komponenten konnte für das gemischtvalente System TmSe eine mittlere Valenz von 2.55 ± 0.05 ermittelt werden.

Rumpfniveauspektren von stabilen Europiumverbindungen zeigen unabhängig von der Wertigkeit des Europiums im Anfangszustand grundsätzlich das Auftreten zwei- und dreiwertiger Komponenten. Neben einem Hinweis auf mögliche shake down-Prozesse bei den dreiwertigen Verbindungen konnte damit erstmals die Existenz von shake up-Prozessen in zweiwertigen Systemen nachgewiesen werden, die zu einer Verringerung der 4f-Besetzungszahl im Endzustand führen. Entsprechende Effekte konnten bei Valenzbandspektren nicht beobachtet werden.

LITERATURÜBERSICHT

- ACG80 S.F. Alvarado, M. Campagna und W. Gudat, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 43 (1980)
- AJB78 J.W. Allen, L.I. Johansson, R.S. Bauer, I. Lindau und S.B.M. Hagström, Phys. Rev. Lett. 41, 1499 (1978)
- Al172 J.W. Allen in Liquid Metals Chemistry and Physics, herausgegeben von S.Z. Beer (Dekker, New York, 1972), S. 161
- BAS75 E. Bucher, K. Andres, F.J. di Salvo, J.P. Maita, A.C. Gossard, A.S. Cooper und G.W. Hull Jr., Phys. Rev. B11, 500 (1975)
- BBC75 Y. Baer, G. Busch und P. Cohn, Rev. Sci. Instrum. 46, 466 (1975)
- BDM79 F.R. de Boer, W.H. Dijkman, W.C.M. Mattens und A.R. Miedema, J. Less Common Met. 64, 241 (1979)
- BGS83 J. Barth, F. Gerken, J. Schmidt-May, A. Flodström und L.I. Johansson, Chem. Phys. Lett. 96, 532 (1983)
- BHN70 G. Brodén, S.B.M. Hagström und C. Norris, Phys. Rev. Lett. 24, 1173 (1970)
- BHN72 G. Brodén, S.B.M. Hagström und C. Norris, Phys. Kon-dens. Mat. 15, 327 (1972)
- BOF81 Y. Baer, H.R. Ott, J.C. Fuggle und L.E. DeLong, Phys. Rev. B24, 5384 (1981)
- BOK79 B. Batlogg, H.R. Ott, E. Kaldis, W. Thöni und P. Wachter, Phys. Rev. B19, 247 (1979)
- BTB83 H.-J. Brocksch, D. Tomanek und K.H. Bennemann, Phys. Rev. B27, 7313 (1983)
- Bus79 K.H.G. Bushow, Rep. Prog. Phys. 42, 1373 (1979)
- BVG70 C. Boulestaix, L. Valiergue, M. Gasguier und Ch. Henry La Blanchetais, Thin Solid Films 5, 15 (1970)
- CBo81 P.F. de Chatel und F.R. de Boer in Valence Fluctua-tions in Solids, herausgegeben von L.M. Falicov, W. Hanke und M.B. Maple, North-Holland Publishing Company (1981), S. 377

- CFR68 W.T. Carnall, P.R. Fields und K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, 4412 (1968)
- Cho69 K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York (1969), S. 185
- Cla79 P.A. Cox und J.K. Lang, unveröffentlicht
- CLB81 P.A. Cox, J.K. Lang und Y. Baer, J. Phys. F: Metal Phys. 11, 113 (1981)
- Coo62 J.W. Cooper, Phys. Rev. 128, 681 (1962)
- Cox75 P.A.Cox, Structure and Bonding 24, 59 (1975)
- CRC78 M. Campagna, J.E. Rowe, S.B. Christman und E. Bucher, Solid State Commun. 25, 249 (1978)
- CWB78A P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys. Rev. Lett. 41, 1425 (1978)
- CWB78B C. Crecelius, G.K. Wertheim und D.N.E. Buchanan, Phys. Rev. B18, 6519 (1978)
- CWe83 P.H.Citrin und G.K. Wertheim, Phys. Rev. B27, 3176 (1983)
- DGL79 T.M. Duc, C. Guillot, Y. Lassailly, J. Lecante, Y. Jugnet und J.C. Vedrine, Phys. Rev. Lett. 43, 789 (1979)
- DSu70 S. Doniach und M. Šunjić, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 285 (1970)
- EDH80 D.E. Eastman, J.J. Donelon, N.C. Hien and F.J. Himpsel, Nucl. Instrum. Methods 172, 327 (1980)
- ESp70 J.G. Endriz und W.E. Spicer, Phys. Rev. B2, 1466 (1970)
- FCZ80 J.C. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolnierenek, R. Lässer und A. Platau, Phys. Rev. Lett. 45, 1597 (1980)
- Fri69 J. Friedel in Electrons, Vol. 1 von Physics of Metals, herausgegeben von J.M. Ziman, Pergamon, London (1969)
- Fug83 J.C. Fuggle, J. Less Common Met. 93, 159 (1983)
- GBK82A F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, DESY-Report SR-82-13 (1982)
- GBK82B F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johansson und A. Flodström, Surf. Sci. 117, 486 (1982)

- Ger82 F. Gerken, Dissertation, Universität Hamburg (1982)
- GFK81 S.M. Goldberg, C.S. Fadley and S. Kono, J. Elec-
tron Spectrosc. Relat. Phenom. 21, 285 (1981)
- Gme74 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, heraus-
gegeben vom Gmelin-Institut für anorg. Chemie,
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 8.
Auflage (1974), Sc, Y, La-Lu B4 Elemente und
Sc, Y, La-Lu C1 Verbindungen
- GPS72 W.E. Gardner, J. Penfold, T.F. Smith und I.R. Har-
ris, J. Phys. F: Metal Phys. 2, 133 (1972)
- GCT82 K.A. Gschneidner Jr., T. Takeshita, Y. Chung und
O.D. McMasters, J. Phys. F: Metal Phys. 12, L1
(1982)
- Gup81 R.P. Gupta, Phys. Rev. B23, 6265 (1981)
- HBW80 J.H. Herbst, J.M. Burkstrand und J.W. Wilkins,
Phys. Rev. B22, 531 (1980)
- HFS83 F.U. Hillebrecht, J.C. Fuglle, G.A. Sawatzky und
R. Zeller, Phys. Rev. Lett. 51, 1187 (1983)
- HVE81 P. Heimann, J.F. van der Veen und D.E. Eastman,
Solid State Commun. 38, 595 (1981)
- HWi79 J.H. Herbst und J.W. Wilins, Phys. Rev. Lett. 43,
1760 (1979)
- HWW78 J.F. Herbst, R.E. Watson und J.W. Wilkins, Phys.
Rev. B17, 3089 (1978)
- IOP80 A. Iandelli, G.L. Olcese und A. Palenzona, J. Less
Common Met. 76, 317 (1980)
- IPa73 A. Iandelli und A. Palenzona, Rev. Chim. Miner. 10,
303 (1973)
- JBe72 C.K. Jørgensen und H. Berthor, Chem. Phys. Lett.
13, 186 (1972)
- JFH82 L.I. Johansson, A. Flodström, S.E. Hörnström, B.
Johansson, J. Barth und F. Gerken, Solid State
Commun. 41, 427 (1982)
- JMa80 B. Johansson und N. Mårtensson, Phys. Rev. B21,
4427 (1980)
- Joh79A B. Johansson, Phys. Rev. B19, 6615 (1979)
- Joh79B B. Johansson, Phys. Rev. B20, 1315 (1979)

- JRo75 B. Johansson und A. Rosengreen, Phys. Rev. B11, 1367 (1975)
- KLR82 G. Kaindl, C. Laubschat, B. Reihl, R.A. Pollak, N. Mårtensson, F. Holtzberg und D.E. Eastman, Phys. Rev. B26, 1713 (1982)
- KMS76 M. Kuz'menko, V.I. Mel'nikov und A.T. Sudovtsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 71, 1503 (1976), Sov. Phys. JETP 44, 786 (1976)
- Koe83 C. Koenig, Z. Phys. B - Condensed Matter 50, 33 (1983)
- KRE82 G. Kaindl, B. Reihl, D.E. Eastman, R.A. Pollak, N. Mårtensson, B. Barbara, T. Penney und T.S. Plaskett, Solid State Commun. 41, 157 (1982)
- KTo73 A. Kotani und Y. Toyozawa, Jpn. J. Phys. 35, 1073, 1082 (1973); 37, 912 (1974); 46, 488 (1979)
- IBa79 J.K. Lang und Y. Baer, Rev. Sci. Instrum. 50, 221 (1979)
- LBC81 J.K. Lang, Y. Baer und P.A. Cox, J. Phys. F: Metall Phys. 11, 121 (1981)
- LBS83 C. Laubschat, B. Perscheid und W.D. Schneider, Phys. Rev. B28, 4342 (1983)
- LLB78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 41, 1185 (1978)
- LMA80 L. Ley, N. Mårtensson und J. Azoulay, Phys. Rev. Lett. 45, 1516 (1980)
- LRH80 H. Launois, M. Rawiso, E. Holland-Moritz, R. Pott und D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 44, 1271 (1980)
- LRP81 J.M. Lawrence, P.S. Riseborough und R.D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44, 1 (1981)
- LSp74 I. Lindau und W.E. Spicer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 409 (1974)
- Mah67 G.D. Mahan, Phys. Rev. 163, 612 (1967)
- Man78 S.T. Manson in Topics in Applied Physics 26, 135 (1978)
- MBB75 A.R. Miedema, R. Boom und F.R. de Boer, J. Less Common Met. 41, 283 (1975)

- MBN79 W.C.M. Mattens, F.R. de Boer, A.K. Niessen und A.R. Miedema, unveröffentlicht
- MGP82 V. Murgai, L.C. Gupta, R.D. Parks, N. Mårtensson und B. Reihl in Valence Instabilities, herausgegeben von P. Wachter und H. Boppert, North-Holland Publishing Company (1982), S. 299
- Mie76A A.R. Miedema, J. Less Common Met. 46, 67 (1976)
- Mie76B A.R. Miedema, J. Less Common Met. 46, 167 (1976)
- MJo81 N. Mårtensson und B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 45, 482 (1980)
- MRP82A N. Mårtensson, B. Reihl, R.A. Pollak, F. Holtzberg und G. Kaindl, Phys. Rev. B25, 6522 (1982)
- MRP82B N. Mårtensson, B. Reihl, R.A. Pollak, F. Holtzberg, G. Kaindl und D.E. Eastman, Phys. Rev. B26, 648 (1982)
- MRV82 N. Mårtensson, B. Reihl und U. Vogt, Phys. Rev. B25, 824 (1982)
- NCW77 I. Nowik, M. Campagna und G.K. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 38, 43 (1977)
- PBM81 T. Penney, B. Barbara, R.L. Melcher, T.S. Plaskett, H.E. King und Jr. & S.J. La Placa in Valence Fluctuation in Solids, herausgegeben von M.L. Falikov, W. Hanke und M.B. Maple, North-Holland Publishing Company (1982), S. 341
- Pen76 D.R. Penn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 29 (1976)
- Pet82 H. Petersen, Opt. Commun. 42, 402 (1982)
- PKL72 R.A. Pollak, S.P. Kowalczyk, L. Ley und D.A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 29, 274 (1972)
- Pow74 C.J. Powell, Surf. Science 44, 29 (1974)
- RJo82 A. Rosengreen und B. Johansson in Valence Instabilities, herausgegeben von P. Wachter und H. Boppert, North-Holland Publishing Company (1982), S. 273
- Sco76 J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129 (1976)
- SCI73 N.J. Shevchik, M. Cardona und J. Tejada, Phys. Rev. B8, 2833 (1973)

- SFK83 E.V. Sampathkumaran, K.H. Frank, G. Kalkowsky, G. Kaindl, M. Domke und G. Wortmann, eingereicht bei Phys. Rev. B
- SGF75 R. Surayamarayanan, G. Güntherodt, J.L. Freeouf und F. Holtzberg, Phys. Rev. B12, 4215 (1975)
- SGi83 I. Shim und K.A. Gingerich, Chem. Phys. Lett. 101, 528 (1983)
- SGu77 K. Schönhammer und O. Gunnarsson, Solid State Commun. 23, 691 (1977); 26, 147, 399 (1978)
- SHH77 P. Steiner, H. Höchst und S. Hufner, Phys. Lett. 61A, 410 (1977)
- Ska56 A. Skapsky, Acta Metallurgica 4, 576 (1956)
- SLa79 W.D. Schneider and C. Laubschat, Phys. Rev. B20, 4416 (1979)
- SLa80 W.D. Schneider und C. Laubschat, Phys. Lett. 75a, 407 (1980)
- SLe81 J. Szajman und R.C.G. Leckey, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 83 (1981)
- SLJ81 J. Szajman, J. Liesegang, J.G. Jenkin und R.C.G. Leckey, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 97 (1981) und darin zitierte Literatur
- SLK82 W.D. Schneider, C. Laubschat, G. Kaindl, B. Reihl und N. Mårtensson in Valence Instabilities, herausgegeben von P. Wachter und H. Boppert, North-Holland Publishing Company (1982), S. 277
- SLN81 W.D. Schneider, C. Laubschat, I. Nowik und G. Kaindl, Phys. Rev. B24, 5422 (1981)
- SLR83 W.D. Schneider, C. Laubschat und B. Reihl, Phys. Rev. B27, 6538 (1983)
- SMR82 W.D. Schneider, N. Mårtensson, B. Reihl, V. Murgai, L.C. Gupta und R.D. Parks in Valence Instabilities, herausgegeben von P. Wachter und H. Boppert, North-Holland Publishing Company (1982), S. 295
- SWH74 N.V. Smith, G.K. Wertheim, S. Hufner und M.M. Traum, Phys. Rev. B10, 3197 (1974)
- TDB74 B.B. Triplett, N.S. Dixon, P. Bolchand und S.S. Hanna, J. Phys. Paris Colloq. 35, C6-653 (1974)

- TTS82 Y. Takakuwa, S. Takahashi, S. Suzuki, S. Kono, T. Yokotsuka, T. Takahashi und T. Sagawa, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2045 (1982)
- VGE73 VG-ESCA-III Bedienungsanleitung, VG-Instruments GmbH, Gustav Stresemann Ring 12-16, 6200 Wiesbaden
- VHE80 F. van der Veen, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 44, 189 (1980)
- WCi78 G.K. Wertheim und P.H. Citrin in Topics in Applied Physics 26, 198 (1978)
- WCr78 G.K. Wertheim und G. Crecelius, Phys. Rev. Lett. 40, 813 (1978)
- WEK80 G.K. Wertheim, W. Eib, E. Kaldis und M. Campagna, Phys. Rev. B22, 6240 (1980)
- Wer81 G.K. Wertheim in Valence Fluctuations in Solids, herausgegeben von L.M. Falicov, W. Hanke und M.B. Maple, North-Holland Publishing Company (1981), S. 67
- Zit 1 Perostatic L, MAWEBA-PERROT AG, Industriezone CH 1564 Domdidier /FR, Schweiz

DANK

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1981 bis 1983 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin und wurde im Rahmen eines BMFT-Projekts (Synchrotronstrahlung, Förderungskennzahl 05 241KAP) gefördert.

Herrn Prof. Dr. G. Kaindl gilt an erster Stelle mein Dank für die Bereitstellung des Themas, die gewährte akademische Freiheit und seine wohlwollende persönliche Förderung und wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Ein Großteil der Messungen und der Aufbau des BIS-Spektrometers erfolgten in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. habil. W.D. Schneider. Ich bin ihm für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft, die stete Ermunterung und das aus solcher Zuwendung erwachsene angenehme und stimulierende Arbeitsklima zu großem Dank verpflichtet.

Ein unerläßlicher und kritischer Diskussionspartner war mir auch Herr Dr. M. Domke, dem ich für seine stete Hilfsbereitschaft und seine engagierte Mitarbeit an den Yb-Pd-Messungen zu großem Dank verbunden bin.

Ein Teil der Experimente entstand unter Beteiligung der Herren D.E. Eastman, J. Haase, F. Holtzberg, C. Horn, G. Kalkowsky, T. Mandel, N. Mårtensson, U. Middelmann, I. Nowik, B. Perscheid, A. Puschmann, B. Reihl und E.V. Sampathkumaran, denen ich an dieser Stelle herzlich danke.

Im Zusammenhang mit dem Aufbau des BIS-Spektrometers bin ich Herrn Prof. Dr. Y. Baer zu Dank verbunden, der mir entscheidende Hinweise für das Biegen und Haltern des Monochromatorkristalls zukommen ließ. Herrn Dipl.-Phys. C. Lange danke ich für die Hilfe beim Bau des Photonendetektors und den Herren P. Schulze und G. Nino für den mechanischen Aufbau der Kristalljustierung.

Nicht zuletzt möchte ich Herrn Dipl.-Ing. D. Sobansky meinen Dank aussprechen, der mich in vielen technischen Problemen beraten und einen Teil der verwendeten Zeichnungen fertiggestellt hat.

LEBENS LAUF

1.5.1955	geboren in Berlin (West) Vater: Carl-Otto Laubschat, Apotheker Mutter: Maria Dolores Laubschat, geb. Velder, Apothekerin
1962 - 1964	Deutschamerikanische Schule (Mühlenau), Berlin
1965 - 1966	Colegio Andino, Bogotá (Kolumbien)
1966 - 1974	Canisius Kolleg (Gymnasium, altsprach- licher Zweig), Berlin
11.12.1974	Reifeprüfung
SS 1975	Studienbeginn an der Freien Universität Berlin, Fachrichtung Physik, Inskrip- tion in Mathematik
20.5.1977	Vordiplom in Physik
1.7.1977	Vordiplom in Mathematik
15.10.1978	Beginn der Diplomarbeit in Physik bei Prof. Dr. G. Kaindl. Thema: Photoemis- sionsuntersuchungen an intermetallischen Uranverbindungen
17.11.1980	Diplomprüfung in Physik
1.12.1980	Beginn der Doktorarbeit in Physik an der Freien Universität Berlin bei Prof. Dr. G. Kaindl. Thema: Photoelektronen- und Bremsstrahlungsisochromatspektro- skopie an intermetallischen Systemen schwerer Seltener Erden
1.1.1982 bis 31.12.1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Freien Universität Berlin

